İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TERMAL SPREY YÖNTEMİYLE OLUŞTURULAN KAPLAMALARIN MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mert Ali MİNİSKER

Anabilim Dalı : İleri Teknolojiler

Programı : Malzeme Bilimi ve Mihendisliği

EYLÜL 2009

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TERMAL SPREY YÖNTEMİYLE OLUŞTURULAN KAPLAMALARIN MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Mert Ali MİNİSKER

521061020

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 1 Eylül 2009
Tezin Savunulduğu Tarih : 1 Eylül 2009

Tez Danışmanı : Prof. Dr. İ. Yılmaz TAPTIK (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU (YTÜ)
Yrd. Doç. Dr. Özgül KELEŞ (İTÜ)

EYLÜL 2009

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans Tezimi hazırlarken beni tecrübeleri ve bilgileriyle yönlendiren, tüm yoğunluklarına rağmen benden hiçbir yardımı esirgemeyen hocalarım Prof. Dr. Yılmaz TAPTIK'a ve Yrd. Doç. Özgül KELEŞ'e teşekkür ederim.

Karakterizasyon çalışmaları sırasında laboratuarlarını kullanmam konusunda bana yardımcı olan Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN'e, Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENOĞLU'na, Prof Dr. Servet TİMUR'a ve Doç. Dr. Gültekin GÖLLER'e teşekkür ederim.

Çalışmada yapılan karakterizasyon deneylerindeki katkılarından dolayı Yüksek Mühendis Zafer KAHRAMAN'a, Ar. Gör. Onur MEYDANOĞLU'na ve Talat Tamer ALPAK'a teşekkür ederim.

Bu çalışmanın hazırlanması sırasında her zaman yanımda olan çalışma arkadaşlarım Tolga BENGİ ve Engin ÇİFTYÜREK'e ve Ar. Gör. Fırat EŞİT'e verdikleri tüm emeklerden dolayı teşekkürü borç bilirim.

Bugünlere gelmemde en büyük pay sahibi sevgili aileme tüm sabır ve katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Fizik Mühendisi Mert Ali MİNİSKER

İÇİNDEKİLER

Sayfa

TEŞEKKÜRLER ..... **i**
İÇİNDEKİLER ..... **iii**
KISALTMALAR ..... **v**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **vii**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **ix**
ÖZET ..... **xi**
SUMMARY ..... **xiii**
1.GİRİŞ **1**
2.TERMAL BARİYER KAPLAMALAR **3**
2.1 Termal Yalıtım 5
2.2 Termal Bariyer Kaplamalarda Kullanılan Malzemeler 7
2.2.1 İtriyum ile stabilize edilmiş zirkon 8
2.2.2 Müllit 13
2.2.3 Al_2O_3 14
2.2.4 MCrAlY 14
2.3 Termal Bariyer Kaplamalarda Kullanılan Yeni Malzeme Türleri 16
2.3.1 $La_2Zr_2O_7$ 16
2.3.2 Metal-Cam kompozitleri 17
2.3.3 $Y_3Al_xFe_{5-x}O_{12}$ 17
2.3.4 Lantan alüminatları 18
3. TERMAL SPREY SİSTEMLERİ **19**
3.1 Elektrik Ark Termal Sprey Sistemi 20
3.2 Plazma Sprey Sistemi 20
3.3 Gaz Yardımı Kullanılan Termal Sprey Sistemleri 24
3.3.1 Alev sprey yöntemi 24
3.3.2 HVOF termal sprey sistemi 25
3.3.3.1 HVOF termal sprey sistemi karakteristikleri 26
4. TERMAL SPREY KAPLAMALARIN MEKANİK ÖZELLİKLERİ **31**
4.1 Mekanik Özellikler 31
4.1.1 Yapışma mukavemeti 32
4.1.1.1 Yapışma mukavemeti ölçümü 33
4.1.2 Sertlik 34
4.1.3 Basma dayanımı 34
4.1.4 Aşınma direnci 35
4.1.5 Süneklik 35
4.1.6 Elastik modül 35
4.1.7 Porozite 36
4.2 Termal Bariyer Kaplamaların Yapışma Mukavemetini Etkileyen Parametreler 36
4.2.1 Yüzey pürüzlülüğü 36

4.2.2 Toz boyutu 37
4.2.3 Taban malzeme sıcaklığı 38
4.2.4 Sprey mesafesi 40
4.2.5 Toz besleme değeri 40
4.3 Termal Bariyer Kaplamaların Mekanik Özelliklerini Etkileyen Oluşumlar 41
4.3.1 TGO oluşumu 41
4.3.2 Kalıntı gerilmeleri 42
5.DENEYSEL ÇALIŞMALAR 45
5.1 HVOF Termal Sprey Sistemi 45
5.1.1 2700 DJHE HVOF tabancası 45
5.1.2 DJF gaz akışı kontrol ünitesi 46
5.1.3 9 MPE-DJ toz besleme ünitesi 46
5.1.4 DJFEW su algılama kutusu 48
5.1.5 Climet HE-RC 03F termal sprey soğutucu ünitesi 48
5.1.6 Accuraspray g-3 görüntüleme ve kontrol birimi 49
5.2 Deney Planı 49
5.21. Deney parametreleri 50
5.2.2 Taban malzeme sıcaklığı 50
5.2.3 Taban malzeme yüzey pürüzlülüğü 51
5.2.4 Sprey mesafesi 52
5.3 Deneylerin Yürütülüşü 53
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA 55
6.1 Accuraspray Ölçümleri 56
6.2 Sertlik Değerleri ve Taguchi Analizi 58
6.3 Yapışma Mukavemeti 64
7. GENEL SONUÇLAR 67
KAYNAKLAR 69
ÖZGEÇMİŞ 73

KISALTMALAR

APS : Air Plasma Spray
EB-PVD : Electron Beam Physical Vapor Deposition
YSZ : İtriya ile stabilize edilmiş zirkon
TGO : Thermally Grown Oxide
TBK : Termal Bariyer Kaplama
LZ : $La_2Zr_2O_7$
YAG : $Y_3Al_5O_{12}$
HVOF :High Velocity Oxy-Fuel
SEM : Scanning Electron Microscope
EDS :Energy Dispersed Spectroscopy
T.M.S **:** Taban Malzeme Sıcaklığı
T.M.Y.P **:** Taban malzeme yüzey pürüzlülüğü
S.M : Sprey Mesafesi

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Nadir toprak elementleriyle stabilize edilmiş zirkonun fiziksel özellikleri 13
Çizelge 2.2 : Çeşitli termal bariyer kaplama malzemelerinin fiziksel ve mekanik Özellikleri..... 18
Çizelge 5.1 : Deney Planı 53
Çizelge 5.2 : Gaz basınçları ve akış değerleri..... 54
Çizelge 6.1 : Ortalama sertlik değerleri..... 58
Çizelge 6.2 : Etki Tablosu 58
Çizelge 6.3 : ANOVA tablosu..... 60
Çizelge 6.4 : Yapışma Mukavemetleri 65

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : 3 katmanlı standart bir termal bariyer kaplama 4
Şekil 2.2 : Yıllara göre türbin ve motorların kullanım sıcaklığı değişimi 5
Şekil 2.3 : Termal bariyer kaplama uygulanan bir parçada elde edilen yerel sıcaklık düşüşü 6
Şekil 2.4 : EB-PVD ve plazma sprey kaplamalarda termal iletkenlik 7
Şekil 2.5 :(A) Kübik zirkon (B) Tetragonal zirkon 9
Şekil 2.6 :Latis parametrelerinin ve $V^{1/3}$ sıcaklığa göre değişimi 9
Şekil 2.7 :İtriya konsantrasyonuna göre termal çevrim sayısı 10
Şekil 2.8 :ZrO_2- Y_2O_3 sisteminin faz diyagramı 11
Şekil 2.9 :Termal iletkenlik ve termal genleşme katsayısına göre çeşitli TBK malzemeleri 12
Şekil 2.10:Termal iletkenliklerin 7YSZ ile karşılaştırılması 13
Şekil 2.11:Alüminyumun taban malzeme ve TGO içine yayılımı 15
Şekil 2.12:Kullanım süresine göre kaplama içerisindeki β fazı değişim miktarı 16
Şekil 2.13:(a) LZ 960 ^{0}C de 775 çevrim (b) LC 965 ^{0}C de 3238 çevrim 17
Şekil 3.1 : Termal sprey sistemlerinin genel yapısı 19
Şekil 3.2 : Elektrik ark termal sprey sistemi 20
Şekil 3.3 : Plazma sprey sistemi 22
Şekil 3.4 : Plazma sprey sisteminde kullanılan malzemeler 23
Şekil 3.5 : Alev sprey yöntemi 24
Şekil 3.6: Toz malzemeler için alev sprey sistemi 25
Şekil 3.7: HVOF termal sprey sistemi 26
Şekil 3.8: Bir uçağın yarattığı ses dalgaları (A) subsonik hareket (B) süpersonik hareket 27
Şekil 3.9: Genişleyen ve daralan dalgalar 28
Şekil 3.10: de Laval nozülü 29
Şekil 4.1 : Partikülün taban malzemeye mekanik kilitlenmesi 33
Şekil 4.2: ASTM C-633 standart test numunesi 34
Şekil 4.3: Kaplamanın termal çevrime maruz kalması sonucu sertlik değişimi 35
Şekil 4.4: Yapışma direnci ve yüzey pürüzlülüğü grafiği 36
Şekil 4.5: Toz boyutu ve yüzey pürüzlülüğü optimizasyonu 37
Şekil 4.6: Paslanmaz çelik üzerine çarpan Ni eriyiklerinin taban malzeme üzerindeki şekli 39
Şekil 4.7: Taban malzeme sıcaklığına göre yapışma direnci değişimleri 39
Şekil 4.8: Su verme gerilmesi 43
Şekil 4.9: Soğuma gerilmesi 43
Şekil 5.1: DJ HVOF tabancaları 46
Şekil 5.2: DJF gaz akış kontrol ünitesi 47
Şekil 5.3: Toz besleme ünitesi 48
Şekil 5.4: DJFEW su algılama kutusu 48
Şekil 5.5: Termal sprey soğutucu ünitesi 49
Şekil 5.6: Birinci seviye yüzey pürüzlülüğü değeri 51

Şekil 5.7 : İkinci derece yüzey pürüzlülüğü değeri 52
Şekil 5.8 : Üçüncü derece yüzey pürüzlülüğü değeri 52
Şekil 5.9 : AMDRY 997 tozunun SEM görüntüsü 53
Şekil 6.1 : 9 numunenin mikro yapı görüntüleri 55
Şekil 6.2 : Kaplamaların ortalama kalınlıkları 56
Şekil 6.3 : Accuraspray partikül hız ölçüm sonuçları 57
Şekil 6.4 : Accuraspray partikül yüzey sıcaklığı ölçümü 57
Şekil 6.5 : Seviyelere göre sertlik değişimi 59
Şekil 6.6 : Seviyelere göre S/N değerleri değişimi 59
Şekil 6.7 : a) 6. numuneye ait kaplama b) 8. numuneye ait kaplama 61
Şekil 6.8 : 5. numuneden alınan SEM görüntüsü 62
Şekil 6.9 : 5. numuneden alınan SEM görüntüsünün EDS analizi 63
Şekil 6.10 : 5. numuneden alınan SEM görüntüsünün EDS analizi 63
Şekil 6.11 : 8. numuneden alınan SEM görüntüsü 63
Şekil 6.12 : Çekme testi numune tutucuları 64

TERMAL SPREY YÖNTEMİYLE OLUŞTURULAN KAPLAMALARIN MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Termal bariyer kaplamalar günümüzde havacılık ve uzay sanayinde sıklıkla kullanılan uygulamalardır. TBK'ların üretilmesinde kullanılan çeşitli yöntemler içerisinde düşük maliyet, kolay uygulanabilirlik kriterleri açısından en uygun olan termal sprey yöntemi bu çalışmada kullanılacaktır. TBK'lar yüksek sıcaklık koşullarında çalışan gaz türbini ya da motor parçalarına uygulanır. Bununla metal esaslı parçaların çalışma sıcaklıklarının yükseltilmesi ve çeşitli fiziksel özelliklerinin arttırılması amaçlanır. Termal bariyerlerin uygulandığı parçalar oksitlenme ve korozyon direnci bakımından daha dayanıklı bir seviyeye ulaşır, daha yüksek sıcaklıkta çalışmaya elverişli duruma gelir ve böylece hem genel performansın arttığı hem de parça ve sistem ömrünün uzadığı gözlenir.

Termal bariyer kaplamalar çok katmanlı bir yapıya sahiptir. Standart bir sistemde en altta taban malzeme bulunur. Bu yalıtımı istenen parçadır. Bu parçanın üzerine bağlanma tabakası denilen (bond coat) bir tabaka kaplanır. Bağlanma tabakaları sistemde iki önemli görev üstlenirler. Bağlanma katmanı oksitlenme direnci açısından önemlidir. Taban malzemenin oksitlenme oranını düşürürler. İkinci ve en önemli özelliği ise seramik üst katmanın taban malzemeye uyumlu bir şekilde yapışıp bağlanmasını sağlarlar. 321L paslanmaz çeliği üzerine uygulanacak bağlanma katmanı için MCrAlY genel formuna sahip metalik tozlar kullanılacaktır.

Yapışma mukavemeti, taban malzeme ve kaplama arasındaki bağlanmanın ölçüsüdür. Metalik bağlanma tabakası ve taban malzeme ile seramik tabaka ve bağlanma tabakası arasındaki yapışma mukavemeti termal bariyer kaplama sisteminin ömrü açısından en önemli özelliklerdendir. Seramik tabakanın veya bağlanma tabakasının ayrılması sistemin dağılmasına ve artık işlevini yerine getirememesine yol açar. Termal bariyer kaplama sistemlerinde yapışma direnci literatüre bakıldığında yüzey pürüzlülüğü, partikül boyutu, sprey mesafesi, taban malzeme sıcaklığı, toz besleme ve tabanca geçiş hızı gibi değerlere bağlıdır. Bu parametrelerin optimizasyonu başta yapışma mukavemeti olmak üzere sertlik, elastisite modülü ve kalıntı gerilimi açısından en uygun kaplamayı üretmek için gereklidir.

Yapılacak bu çalışma ülkemizde gelişmekte olan havacılık ve enerji sektörlerinin temel gereksinimlerinden termal bariyer kaplamaların, istenilen mekanik özelliklere göre üretilmesini sağlayacaktır. Kaplama parametrelerinin optimizasyonu ile ulaşılacak standart, ürün geliştirme ve kalite açısından bundan yapılacak çalışmalara ışık tutacaktır.

INSPECTION OF MECHANICAL PROPERTIES OF THERMALLY SPRAYED COATINGS

SUMMARY

Thermal barrier coatings are established applications in aircraft and space industries in recent years. Thermal spray technique will be used in this project, due to its low-cost manufacturing and easy applicability. Thermal barrier coatings can be applied to metallic components such as gas turbines or engine parts to prolong their life by reducing operating temperature. Coated components gain enhanced corrosion and oxidation resistance and become more adequate to operate at higher temperatures thus improving the system life and efficiency.

Thermal barrier coatings consist of multilayer structures. The bottom layer is the substrate, which will be isolated. The substrate is coated with a metallic layer called bond coat. The bond coat has two main objectives, to prevent the oxidation of the substrate and to produce a better adhesion interface between the substrate and the ceramic top coat. Metallic powders having the general composition MCrAlY (M stands for Ni or Co or both) are used to coat the stainless steel (321L) substrate.

The adhesion strength in the substrate-bond coat and bond coat-ceramic top coat interface is one of the most important properties effecting the system life. Delamination of the ceramic layer or the bond coat leads to system failure. The literature indicates that surface roughness, powder particle size, spray distance, substrate temperature, powder feed rate and traverse speed of the spray gun are the major factors which determine the adhesion strength. Optimization of these parameters is a necessity in order to produce coatings that meet the required values of adhesion strength, hardness, elasticity modulus and residual stress

1.GİRİŞ

Son yıllarda havacılık ve uzay endüstrisinde yapılan çalışmaların bir çoğu termal bariyer kaplamalar alanında toplanmaktadır. Bunun en önemli sebeplerinden bir tanesi geleneksel türbin parçaları, motor yanma hattı parçaları ve bu sistemlere ait parçaların kullanım sırasında limit sıcaklık değerlerine ulaşarak özelliklerinin zayıflamasıdır.Termal bariyer kaplamalar genellikle iletim parçaları, yanma hattı, motor bıçak ve kanatçıkları ve diğer sıcak hat parçaları denilen yanma sistemi parçalarına uygulanmaktadır. Termal bariyer kaplamalar kullanılması ile söz konusu sistemlerin giriş sıcaklığı arttırılarak daha yüksek verim elde edilmesi veya gerekli soğutma sisteminin azaltılması ile ağırlık ve maliyet azalması sağlanabilmektedir .

Termal bariyer kaplamalar genellikle metalik bir taban malzeme üzerine plazma sprey (APS) veya EB-PVD yöntemlerinden biri kullanılarak YSZ (İtriyum ile stabilize edilmiş Zirkon) kaplanması ile oluşturulurlar. Kaplama sisteminin özelliklerine göre kaplamanın mikro yapısı da değişmektedir. APS sistemiyle yapılan kaplamalarda küresel porlar ve ısı akısına dik ve paralel yönde mikro çatlaklar görülür. EB-PVD sistemi kullanılarak yapılan kaplamalar ısı akısına paralel biçimde dizilmiş kolonlar şeklinde bir yapıya sahiptir. Bu kaplamalarda porlar kolonları arası boşluklarda ve kolonların iç kısımlarında görülürler. Mikro yapılardaki bu farklılıklar kaplamanın yapışma mukavemetini, elastik modülünü, termal iletkenliğini, erozyon direncini ve sinterleme oranını etkiler.

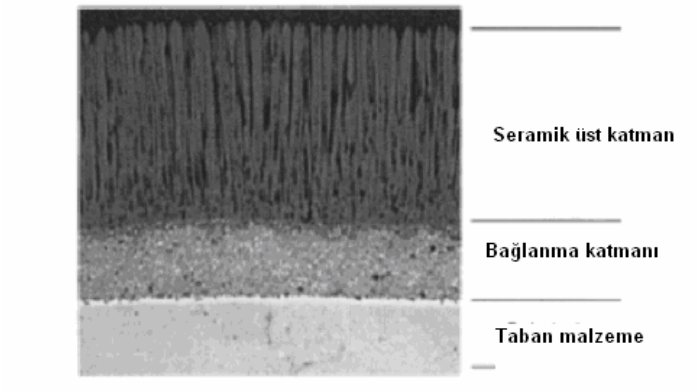
2.TERMAL BARİYER KAPLAMALAR

Termal bariyer kaplama sistemleri günümüzde, yüksek sıcaklık koşullarında çalışan gaz türbini ya da motor parçalarına uygulanarak, metal esaslı bu parçaların sıcaklıklarının düşürülmesi ve çeşitli fiziksel özelliklerinin arttırılması amacıyla kullanılmaktadır. Termal bariyerlerin uygulandığı parçalar oksitlenme ve korozyon direnci bakımından daha dayanıklı bir seviyeye ulaşır, daha yüksek sıcaklıkta çalışmaya elverişli bir duruma gelir ve böylece hem genel performansın arttığı hem de parça ve sistem ömrünün uzadığı gözlenir. Yanma hattı parçalarının sıcaklığının kontrolü genel olarak çeşitli soğutma işlemleriyle sağlanır. Hava soğutması en çok kullanılan yöntemlerden biridir, ancak bu işlemin verimliliği kompresörün verimine bağlı olarak sınırlanır. Parça üzerine uygulanabilecek çeşitli termal bariyer kaplamalar soğutma verimini arttırabilir. 1.5 mm kalınlığında bir kaplamanın parçayı aynı sıcaklıkta tutabilmek için gerekli hava miktarını 60% oranında azalttığı gözlenmiştir[1]. Hava oranında elde edilen böyle bir kazanç, 0.5% motor verimi artışına ve hatırı sayılır yakıt tasarrufuna sebep olur [2].

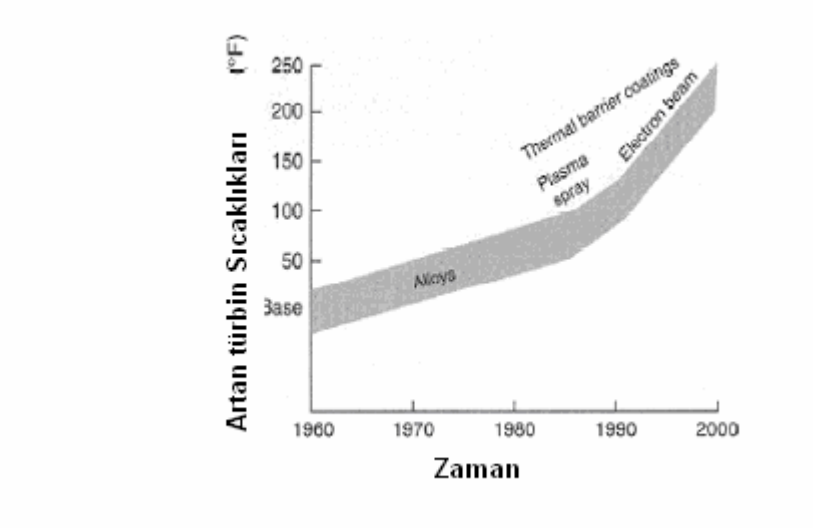
Termal bariyer kaplamalar çok katmanlı bir yapıya sahiptir(Şekil 2.1). Standart bir sistemde en altta taban malzeme bulunur. Bu yalıtımı istenen parçadır. Bu parçanın üzerine bağlanma tabakası denilen (bond coat) bir tabaka kaplanır. Bağlanma tabakaları sistemde iki önemli görev üstlenirler. Bağlanma katmanı oksitlenme direncini yükseltmek ve çevre sıcaklığına bağlı olarak gelişen sıcaklık korozyonunu engellemek açısından önemlidir. Böylece taban malzemenin oksitlenme oranı düşürülmüş ve korozyon direnci arttırılmış olur. İkinci ve en önemli özelliği ise seramik üst katmanın taban malzemeye uyumlu bir şekilde yapışıp bağlanmasını sağlarlar. Metalik bağlanma tabakaları platin alüminleri gibi difüzyon alümini olabileceği gibi katman halinde kaplanan ve MCrAlY genel formuna sahip olan kompozisyonlar da olabilirler. En çok kullanılan NiCoCrAlY malzemesidir. Standart bir bağlanma katmanının kalınlığı 50 ile 125 μm arasında değişir. Isıl yalıtımı gerçekleştiren esas tabaka bağlanma tabakasının üzerine kaplanan seramik tabakadır. Termal bariyer kaplamaların amacı ısı geçişini azaltmak olduğundan bu katman için seçilecek malzemenin düşük ısıl iletkenliğe sahip olması aranır. Üst katman kalınlığı

125 ile 1000 μm arasında değişmektedir. Seramik katmanın oluşturulması sırasında bu iki katmanın arasında bir oksit tabakası oluşur. TGO (Thermally Grown Oxide) adı verilen bu tabaka çoğunlukla Al_2O_3'tür ve seramik tabaka ile bağlanma tabakası ara yüzeyinde bulunur. Bu tabaka seramik tabakayı bağlanma tabakasına bağlar ve metalik katmanın oksitlenme direncini arttırır. TGO tabakasının kalınlığı 0.5 ve 10 μm arasında, ancak kalınlık termal bariyer kaplamanın üretim ve kullanım esnasında yüksek sıcaklığa maruz kaldığı süreye göre değişir[3].

Termal bariyer kaplamaların gaz türbinleri üzerindeki en önemli katkısı kullanım sıcaklığını arttırmasıdır. Kullanım sıcaklığının yükselmesi türbin ya da motorun verimini doğrudan etkiler. 1965 yılından 1985 yılına kadar kullanılan nikel esaslı çeşitli tek kristallerin geliştirilmesi ve kullanılmasıyla parçaların sürünme ve yorulma dirençleri artmış ve 80^0C'lik bir kullanım sıcaklığı artışı sağlanabilmiştir. Ancak bu tarihten sonra geliştirilen termal bariyer kaplamalar türbin kanatlarının kullanım sıcaklığında 200 ^{0}C'ye varan artışlar sağlamıştır. Yine termal bariyer kaplamaların kullanılmasıyla oksitlenme direnci artmış ve sürünmeden ileri gelen hasarlar en alt seviyeye indirilmiştir. Bunun yanında TBK kullanımı parça üzerinde yerel sıcaklık değişimlerini azaltmış ve böylece bozulum oranı düşürülmüş ve termal yorulma süresi uzamıştır[3].Termal yorulma süresinin uzaması parça üzerine kaplanan seramik malzemenin termal iletkenliğinin düşük olmasının bir sonucudur. Düşük termal iletkenliğe sahip seramik tabaka, ani ve süreksiz sıcaklık artışlarına metalik tabakalardan daha yavaş tepki verecek ve sıcaklık artışını alt tabakaya iletimi metallere göre daha yavaş olacaktır. Böylece termal bariyer kaplamalar ani sıcaklık artışlarının etkilerinin parça üzerinde hissedilmesini önleyerek termal yorulma süresini uzatırlar.



Şekil 2.1 3 katmanlı standart bir termal bariyer kaplama[3]



Şekil2.2 Yıllara göre türbin ve motorların kullanım sıcaklığı değişimi [5]

2.1. Termal Yalıtım

Termal bariyer kaplamaların esas amacı, taban malzemenin maruz kaldığı sıcaklığı düşürmek ve böylece parçanın daha yüksek sıcaklıklarda daha verimli olarak çalışmasını sağlamaktır. Sistemde ısı yalıtımı olarak seramik malzemeler kullanılır. Seramiğin termal iletkenliği ne kadar düşükse üzerinden geçen ısı da o kadar az olur. Malzeme üzerinden geçen ısı akısı

$$d(Q_x+Q_z+Q_y)/dt = -KA\ (dT/dx+dT/dy+dT/dz) \quad \textbf{(2.1)}$$

olarak verilir. Burada K:termal iletkenlik, dQ/dT: ısı akısı, dT/dx : sıcaklık gradyanı ve A: kesit alanıdır. Tek boyutta incelendiğinde bu denklem

$$dQ/dt= -K\ A\ dT/dx \quad \textbf{(2.2)}$$

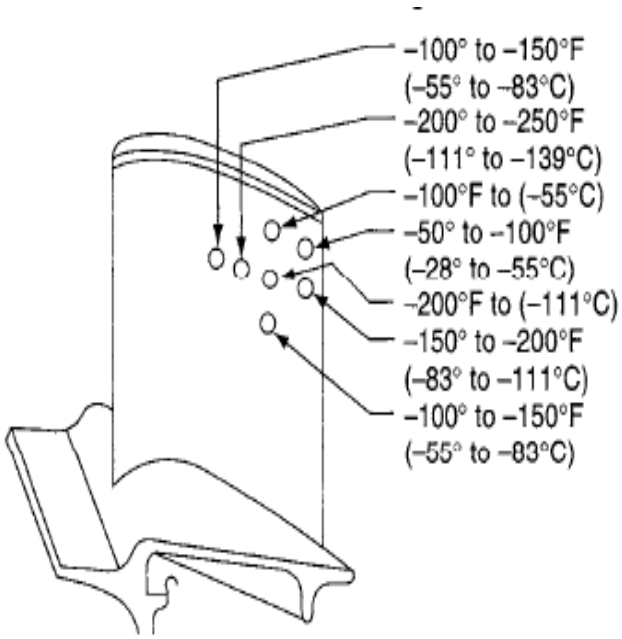
olarak incelenir.Termal iletkenliğin önündeki – işareti sıcaklığın eksi eğimini dengeler. İnce kaplamalar için dT/dx, $\Delta T/\Delta x$ olarak yazılabilir ve X kalınlığındaki kaplamada toplam sıcaklık düşüşü olarak yorumlanır. Denklem tekrar düzenlenirse

$$\Delta T=(1/KA)\ \Delta x\ (dQ/dT) \quad \textbf{(2.3)}$$

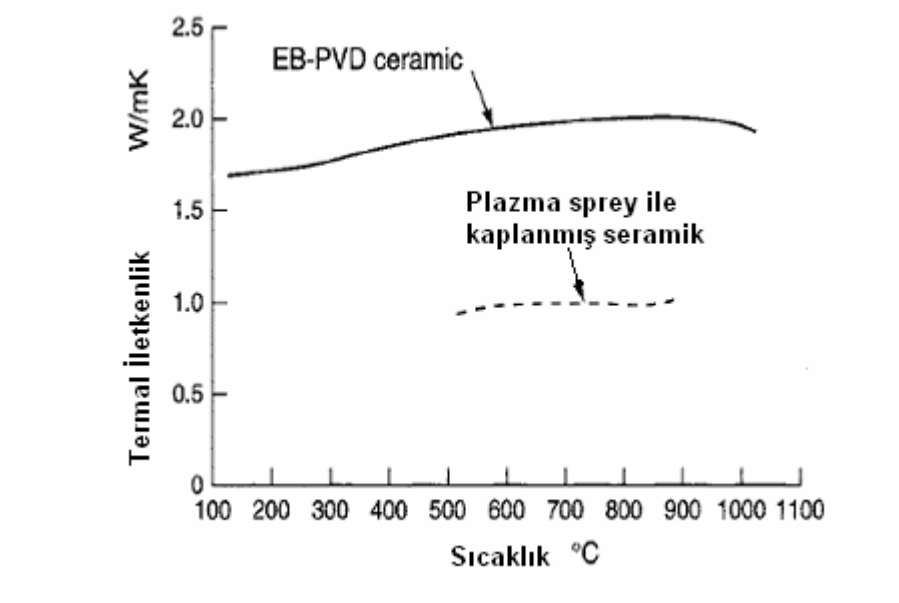
olarak yazılır[4,5]. Bu son denklem incelendiğinde çok önemli sonuçlar ortaya çıkar. Metalik kaplamaların termal iletkenliği oldukça yüksektir. Bu yüzden metalik kaplamalar yüzey sıcaklığının yeteri kadar düşürülmesinde etkili olamazlar; metalik kaplamalar için ΔT ihmal edilebilir. Seramik kaplamalarda sıcaklık düşüşü seramiğin

termal iletkenliği ile ters orantılıdır. Seramiğin termal iletkenliği ne kadar düşükse, taban malzemenin sıcaklığı da o kadar düşük olacaktır. Sıcaklık düşüşü kaplama kalınlığıyla doğru orantılıdır. Ancak kaplama kalınlığını arttırdıkça kimi istenmeyen sonuçlar ortaya çıkar. Kalınlık artışı taban malzeme üzerine gereksiz ağırlık ekler ki bu hareketli parçalar için istenmeyen bir özelliktir. İkinci olarak, kalıntı gerilmeleri artar ve toplam deformasyon enerjisi büyür, böylece kaplama üzerinde kırılmalar ve çatlamalar oluşabilir. Seramik tabaka kalınlaştıkça yüzey sıcaklığı yükselir. Böylece sinterleme oranı artar ve termal iletkenlik değerinde yerel olarak yükselmeler meydana gelebilir. Ayrıca yine yüzey sıcaklığı artışı faz dönüşümlerine sebep olabilmektedir. Faz dönüşümleri hacim artışına yol açar ve böylece kaplamanın çatlamasına ya da kırılmasına sebep olur.

Plazma sistemiyle yapılan kaplamaların termal iletkenliği ile EB-PVD ile oluşturulmuş kaplamaların termal iletkenliği arasında fark vardır. Fiziksel buhar biriktirme yönteminde termal iletkenlik plazmaya oranla 2 kat daha fazla olarak göze çarpar. Bu farklılığın sebebi yine mikro yapı farklılığında yatar. EB-PVD yönteminde kolonsal bir yapı göze çarpar. Boşluklar ve mikro çatlaklar ısı akısına dik yönde uzanırlar ki bu ısının alt katmanlara iletilmesini kolaylaştırır. Ayrıca bu yöntemde kaplama içerisindeki boşluk ve mikro çatlak konsantrasyonu plazma yöntemine göre daha azdır. Şekil 2.4 plazma sprey yöntemi ve EB-PVD yöntemiyle oluşturulmuş termal bariyer kaplamalarda termal iletkenliği göstermektedir.



Şekil2.3 Termal bariyer kaplama uygulanan bir parçada elde edilen yerel sıcaklık düşüşleri[6]



Şekil 2.4 PVD ve plazma sprey kaplamaların termal iletkenlik karşılaştırması [7]

2.2. Termal Bariyer Kaplamalarda Kullanılan Malzemeler

Termal bariyer kaplamaların dizaynı ve çalışma koşulları göz önüne alındığında malzeme seçimi konusunda oldukça hassas davranılması gerekmektedir. Amacı göz önüne alındığında termal bariyer kaplama malzemelerinin düşük termal iletkenliğe sahip olması birinci gerekliliktir. Kullanım koşullarından dolayı yüksek ergime noktasına sahip olmaları gerekir.Yüksek oksidasyon direnci ve yüksek termal genleşme katsayısı oldukça önemli diğer özelliklerdir. Kullanım sırasında optimum sonuçları alabilmek için seçilecek malzemelerin sahip olması gerekli özellikler şu şekilde sıralanabilir:

a. Yüksek ergime noktası: Kullanım sırasında yüksek sıcaklıklara çıkıldığından oluşturulacak kaplamada yüksek ergime noktasına sahip malzemeler kullanılmalıdır
b. Düşük termal iletkenlik
c. Yüksek termal genleşme katsayısı: Kullanılacak malzemenin termal genleşme katsayısı kaplandığı metalik taban malzeme ve bağlanma tabakasına yakın değerde olmalıdır. Termal genleşme farklılığından ileri gelebilecek ve kaplamanın ayrılmasına yol açabilecek gerilmeler bu şekilde engellenebilir.
d. Faz kararlılığı: Termal çevrim sırasında malzeme içerisinde oluşabilecek farklı fazlar hacim değişimlerine sebep olarak kaplamanın kırılmasına ve ayrılmasına yol açacak gerilmeler ortaya çıkarabilir.

e. Yüksek oksitlenme direnci: Kullanım şartları dolayısıyla seçilecek malzemenin oksitlenme direncinin yüksek olması istenir.

f. Yüksek aşınma ve erozyon direnci

g. Porlu yapının düşük sinterlenme oranı: Porlu yapının yüksek sinterlenme oranı kaplama içerisinde mikro çatlak ve boşlukları azaltacağından, sistemin termal iletkenliği yükselir.

h. Mekanik dayanım ve yüksek ısıl şok direnci

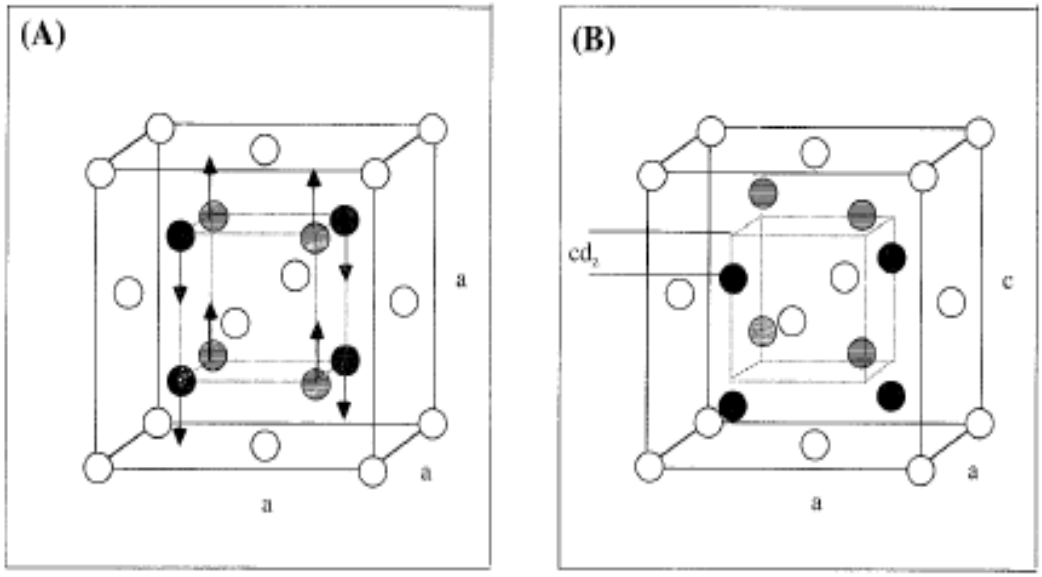
Termal bariyer kaplamalarda kullanılabilecek kimi malzemeler şunlardır.[8]

2.2.1 İtriyum ile stabilize edilmiş zirkon

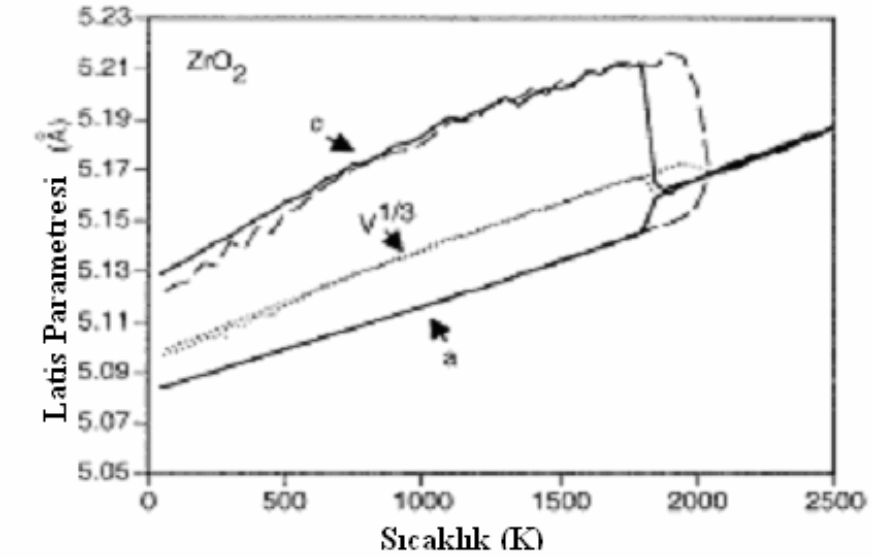
Optimum bir TBK dan elde edilmek istenen sonuçlar için kullanılabilecek en uygun materyal zirkonyadır(ZrO_2). Saf zirkonyanın oldukça yüksek ergime noktası (2700^0C) ve çok düşük termal iletkenliği vardır. Ancak bu olumlu özelliklerinin yanında saf zirkonya çeşitli sıcaklık aralıklarında üç farklı faz halinde bulunur. 2370^0C ve üzerinde zirkonya kübik(Fm3m) bir yapıya sahiptir. 1170^0C ve 2370^0C arasında zirkonya tetragonal ($P4_2/nmc$) halde bulunur. Bu sıcaklık değerinin altında ise monoklinik ($P2_1/c$) yapıdadır. Şekil 2.5 kübik-tetragonal faz dönüşümünü göstermektedir[9]. Tetragonal yapıdan kübik yapıya dönüşüm martenzitik bir dönüşümdür. Dönüşüm için difüzyona gerek yoktur ve yapı içinde atomların küçük yer değiştirmeleriyle oluşur. Soğutma sırasında oluşan bu dönüşüm 3-5% hacim artışına sebep olur. Bu hacim artışından ileri gelen kayma gerilmeleri 10% gibi yüksek bir deformasyona sebebiyet verir[3]. Bu değer kaplamanın bütünlüğü ve sağlamlığı açısından oldukça tehlikeli bir değerdir ve kaplama içerisinde çatlak oluşumuna yol açarak kaplamanın kırılmasında önemli bir rol oynar.

Saf zirkonya içerisinde çözünebilen bir çok oksit kristal yapıdaki bu değişimi yavaşlatabilir ya da tamamen durdurabilir. CaO, MgO, Y_2O_3, CeO_2, Sc_2O_3 ve In_2O_3 gibi bir çok oksit yüksek sıcaklık fazını oda sıcaklığında kararlı duruma getirir. Bu oksitler içerisinde sanayide en çok kullanılanı itriyadır (Y_2O_3) . İtriyanın katkı olarak tercih edilmesinin en önemli sebepleri zirkonyayı geniş bir sıcaklık aralığında kararlı halde tutabilmesidir. İtriyum katkısıyla oluşan yeni malzemeye YSZ adı verilir (Yttria stabilized zirconia). Şekil 2.7 1985 yılında NASA tarafından yapılan testler sonucunda zirkonyaya yapılacak itriyum katkısı optimizasyonun sonuçlarını göstermektedir[10]. Günümüzde en çok kullanılan 7wt% YSZ'dir.

7 YSZ altındaki değerlerde monoklinik faza geçiş tam olarak engellenemez, daha yüksek katkılama değerleri ise kübik zirkonya fazını kararlı hale getirir (Şekil 2.8). Ancak bu faz yapışma mukavemeti ve tokluk bakımından oldukça zayıftır[10].



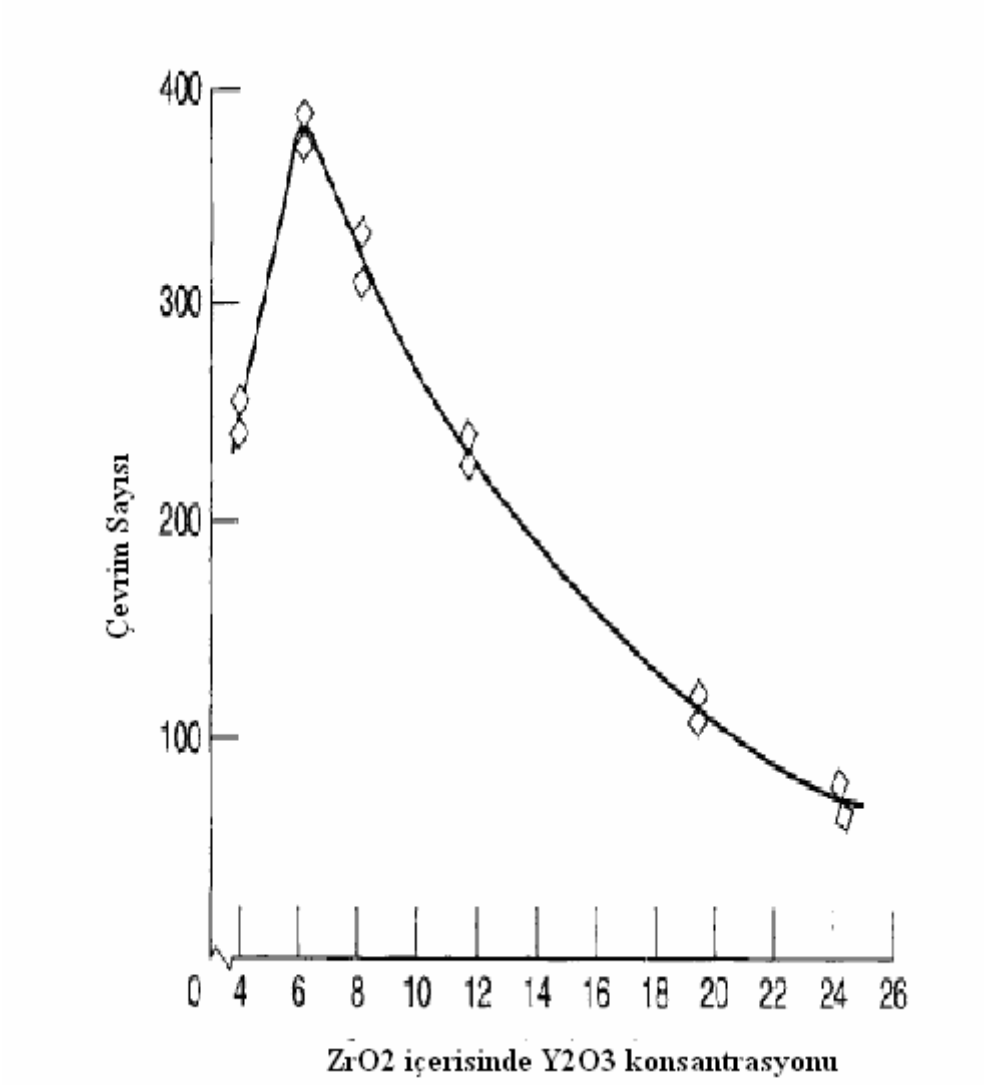
Şekil 2.5 (A) yüksek sıcaklıkta kübik zirkonya. İçi boş olarak gösterilen atomlar zirkonyum iyonları, gölgeli olanlar oksijen iyonlarını göstermektedir.Oklar faz dönüşümü sırasında oksijen iyonlarının hareketini betimler.(B)Tetragonal zikonya Oksijen iyonlarının yerdeğiştirmesi tetragonal cekseni boyunca cd_z şeklinde verilir[9]



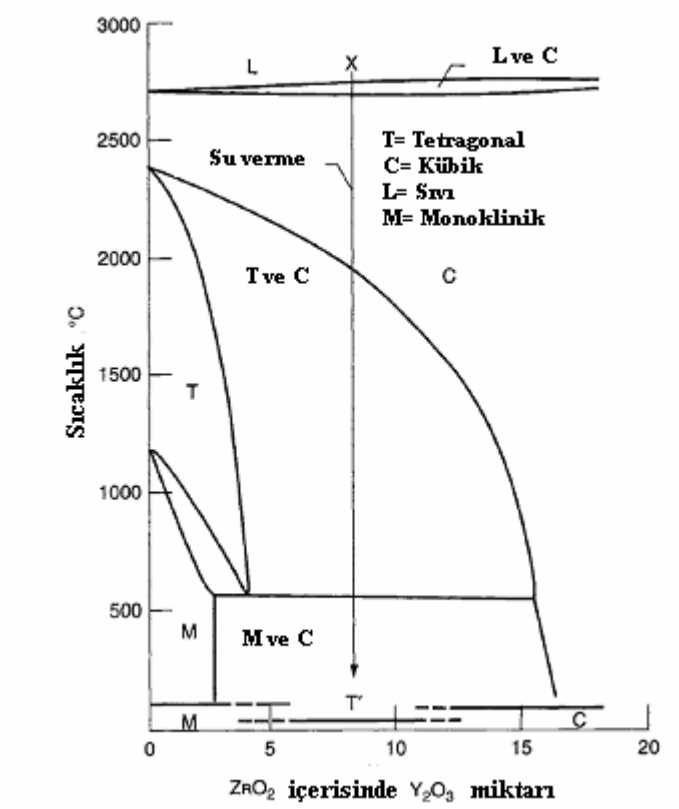
Şekil2.6 Latis parametrelerinin ve $V^{1/3}$ sıcaklığa göre değişimi.

7 YSZ'nin tokluğunun daha yüksek olmasının iki önemli sebebi vardır; mikro çatlaklar ve indüklenmiş gerilmeler. Mikro çatlakların etkisi kübik ve monoklinik fazlar arasındaki termal genleşme katsayısı farklılığıyla açıklanabilir. Monoklinik faz için termal genleşme katsayısı 6.5^{-6} iken kübik faz için 10.5^{-6} dır. Bu farklılık yeni

mikro çatlakların ortaya çıkmasına ve mevcut ilerleyen çatlakların enerjilerini düşürmesine neden olur.İndüklenmiş gerilemeler 1000C civarında tetragonal-monoklinik faz dönüşümünden ileri gelir. Kullanım sıcaklığı tetragonal dönüşüm sıcaklığının üstüne çıktığında saf zirkonya parçacıkları yarı kararlı (kübik-tetragonal) bir şekilde kalabilirler. Yapı içerisindeki bu kübik matris latis üzerinde tetragonal fazı koruyan bir basma kuvveti oluşturur. Fakat mevcut çatlakların enerjileri yarı kararlı tetragonal fazdan tam kararlı monoklinik faza geçişe yardım eder. Bu geçiş sırasında kullanılan enerji çatlakların ilerleyişini yavaşlatmaya ve durdurmaya yeterli seviyededir.

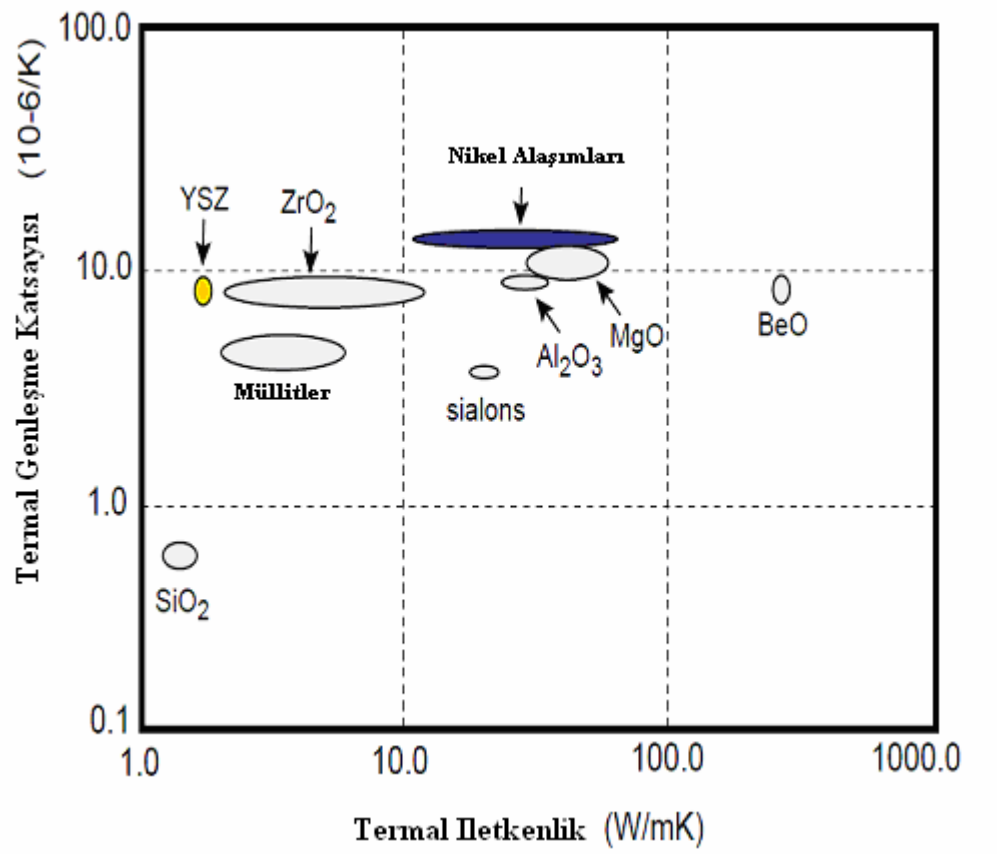


Şekil 2.7 itriya konsantrasyonuna göre termal çevrim sayısı[10].



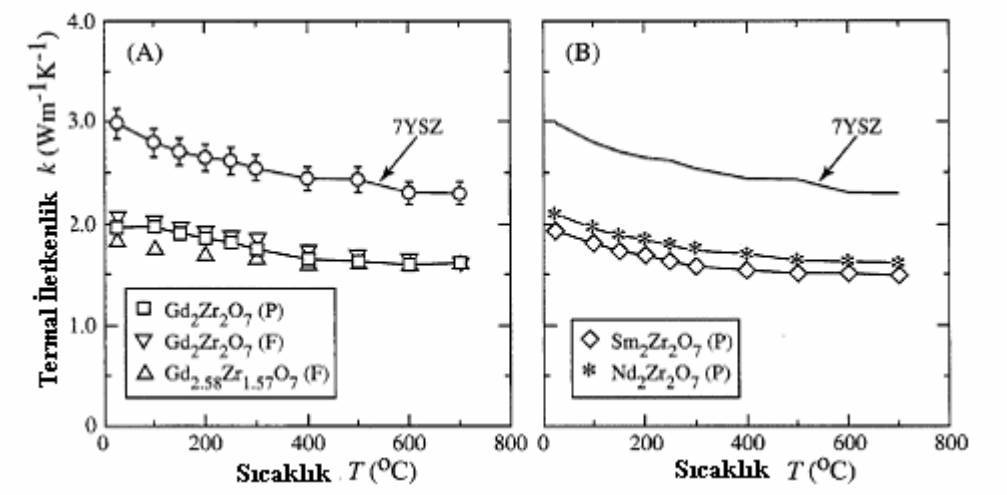
Şekil 2.8 ZrO_2- Y_2O_3 sisteminin faz diyagramı[12]

Zirkonya içerisine yapılan itriya katkısı arttıkça latis içerisinde oksijen iyonu boşlukları oluşur. Artan oksijen iyonu konsantrasyonu yüksek sıcaklıklarda daha kolay taşınmaya başlar ve seramik tabaka ile bağlanma tabakası arasında TGO katmanının oluştuğu gözlenir. Bu katmanın kalınlığı arttıkça iç gerilmeler de artar ve seramik tabakanın kırılarak döküldüğü gözlenir. Yüksek değerli YSZ için düşük termal çevrim sayısının sebebi budur. Ancak artan ıtriya katkısının malzemenin termal iletkenliği üzerine oldukça büyük etkisi vardır. İtriya katkısı arttıkça kristal yapıyı elektriksel olarak nötr halde tutmak için O^{2-} boşlukları oluşur. Dislokasyonlar, boşluklar ve katkılar gibi kristal kusurları ısıl iletimi gerçekleştiren fononların periyodik dalga hareketlerini bozduğundan dolayı saçılmalara yol açar. Kristale yapılan katkı yoğunluğu ne kadar fazlaysa ve katkı kütlesi ne kadar büyükse saçılma da o kadar büyük olur. Saçılmanın büyümesi malzemenin termal iletkenliğini düşürür. 3-YSZ için oksijen boşluk konsantrasyonu 1,9% iken bu sayı 7-8 YSZ için 3,8% ve 18-YSZ için 12% dir. 3-YSZ'nin termal iletkenliği 2.12 W/mK olarak ölçülürken 7-8 YSZ de bu değer 2 W/mK'dır . 7-8 YSZ oldukça yüksek ergime noktasına sahiptir (2700) ve termal genleşme katsayısı $11x10^{-6}$ gibi yüksek bir değerdir(Şekil 2.9)[13].



Şekil 2.9 Termal iletkenlik ve termal genleşme katsayısına göre çeşitli termal bariyer kaplama malzemeleri

Çeşitli nadir toprak elementleri ile stabilize edilmiş zirkonya da TBK malzemesi olarak kullanılabilir. Gadolinyum, samaryum ve neodimyum gibi metaller zirkonya içine katıldıklarında, yapılan termal iletkenlik ölçümlerinin (Şekil 2.10) ve termal genleşme katsayılarının 7YSZ'ye oranla çok daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür. 25-700 ^{0}C arasında yapılan ölçümlerde $Gd_2Zr_2O_7$ (fluorit faz), $Gd_2Zr_2O_7$ (pyrochlore faz), $Gd_{2.58}Zr_{1.57}O_7$ (fluorite faz), $Nd_2Zr_2O_7$ (pyrochlore) ve $Sm_2Zr_2O_7$ (pyrochlore) malzemelerinin termal iletkenliğinin 7-YSZ'ye oranla 30% daha düşük çıktığı gözlenmiştir. Yine tüm malzemeler için termal genleşme değeri 7-YSZ den daha yüksektir[14]. Çizelge 2.1 çeşitli nadir toprak elementleriyle stabilize edilmiş zirkonya için fiziksel ve mekanik özellikleri göstermektedir. Ancak nadir toprak elementlerinin bir çoğu yüksek sıcaklıklarda kararlı bir fazda bulunmazlar. Bu faz değişikliği problemi kaplamanın termal çevrim sayısını ve termal şok direncini düşürür[8]. Kaplamanın termal çevrim sayısının mümkün olduğunca yüksek olması istenir. Böylece kaplama daha uzun süre özelliklerini koruyarak çalışabilmektedir. Yüksek termal şok dayanımı ise kaplamanın ani sıcaklık değişimlerine verdiği tepkidir ve bu özelliğin de yüksek olması istenir.



Şekil 2.10 Termal iletkenliklerin 7YSZ ile karşılaştırılması[14].

Çizelge 2.1 Nadir toprak elementleriyle stabilize edilmiş zirkonun fiziksel ve mekanik özellikleri[14]

Material	Thermal conductivity at 700°C (W·(m·K)⁻¹)	Thermal expansion coefficient† (× 10⁻⁶/°C)	Elastic modulus† (GPa)	Hardness (GPa)	Density† (Mg/m³)	Maximum use temperature† (°C)
$Gd_2Zr_2O_7$	1.6	11.6 [25]	205 [26]	10	7.0 (P) [12] 6.9 (F) [27]	1575 [6]
$Nd_2Zr_2O_7$	1.6		219 [26]	10	6.4 [28]	2300 [6]
$Sm_2Zr_2O_7$	1.5	10.8 [29]	231 [26]	11	6.7 [13]	2200 [6]
7YSZ	2.3	11 [3]	250 [3]	14	6.1	1425 [30]

2.2.2 Müllit

Müllit düşük yoğunluğu, yüksek ısıl kararlılığı, düşük termal iletkenliği ve üstün sürünme özelliklerinden dolayı oldukça önemli bir termal bariyer kaplama malzemesi olarak karşımıza çıkar. Kompozisyonu $3Al_2O_3.2SiO_2$ şeklindedir. YSZ ile karşılaştırıldığında müllit daha düşük termal genleşme katsayısına ve daha yüksek termal iletkenliğe sahiptir. Dizel motorları gibi, yüzey sıcaklıklarının türbin kanatlarına göre daha düşük olduğu kullanım alanlarında YSZ için çok önemli bir alternatiftir. Müllit 1023-1273 K sıcaklıları arasında kristalleşen müllit hacim daralmasına uğrar ve kaplamalarda kırılmalar veya ayrılmalar görülebilir. 1273 K üzerinde müllitin termal çevrim sayısı YSZ ile karşılaştırıldığında oldukça düşük kalır. Termal genleşme katsayıları karşılaştırıldığında müllitin kullanılabileceği en uygun taban malzeme SiC olarak göze çarpar[8].

2.2.3 Al_2O_3

α- Al_2O_3 fazı diğer tüm alüminyumoksitler arasında tek kararlı fazdır. Çok yüksek sertliğe ve kimyasal inertliğe sahip olan Al_2O_3 fazının YSZ kaplamalara yeterli

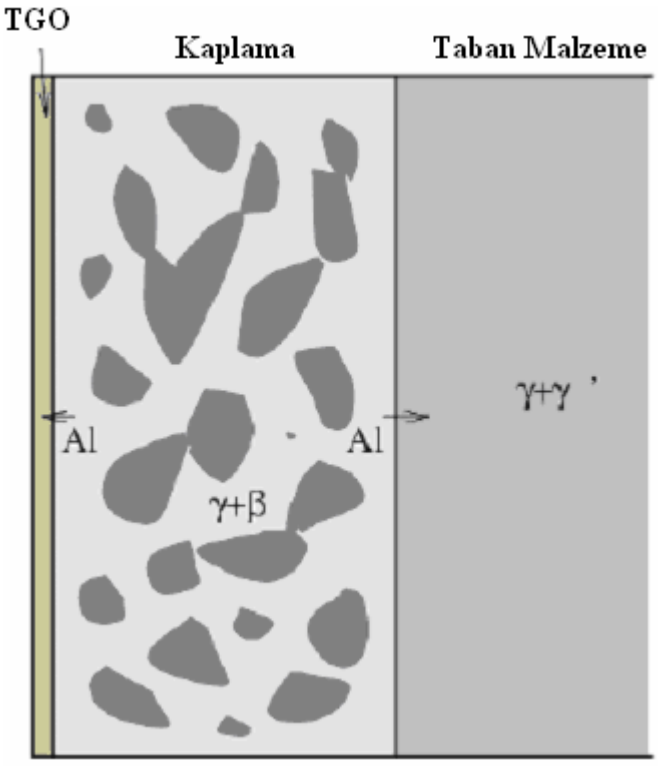
miktarda eklenmesiyle, bu kaplamaların sertliği ve bağlanma mukavemetleri artış gösterir. İstenilen sertliğe ulaşılmasında diğer bir yöntem ise mevcut YSZ kaplama üzerine Al_2O_3 dış kaplama tabakası sprey edilmesidir. Ancak, plazma sprey edilen Al_2O_3 kaplama γ ve δ-Al_2O_3 gibi birçok kararsız fazlar içerir. Bu kararsız fazlar, termal çevrim sırasında α- Al_2O_3 kararlı fazına dönüşerek yaklaşık 15% oranında hacimsel çekilme meydana gelmesine neden olarak yapı içerisinde mikro çatlak oluşumuna sebep olur. Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 gibi geçiş metal oksitlerinin doplanmasıyla α fazı bir miktar dengelenir. Bunun yanında, alümina YSZ ile karşılaştırıldığında daha yüksek termal iletkenliğine ve daha düşük termal genleşme katsayısına sahiptir. Alümina kaplamaların mekanik özellikleri silikon karbür fiber takviyesi ile geliştirilebilir[15]. Bu özelliklerine rağmen alüminanın tek başına termal bariyer kaplama malzemesi olarak kullanılması yerine YSZ' ye eklenmesi ve bu yolla kaplamanın sertliğinin ve taban malzemenin oksidasyon direncinin arttırılması daha uygundur. Alümina katkılı 8YSZ kaplamanın termal çevrim ömrü 8YSZ' ye oranla çok daha yüksektir[16,17].

2.2.4 MCrAlY

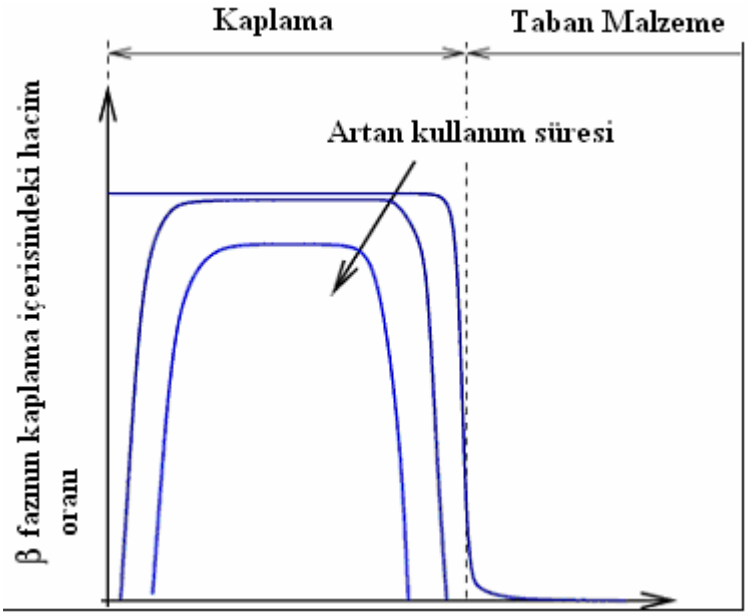
Uzay ve Havacılık uygulamalarında kullanılan, yüksek sıcaklıklarda korozyon ve oksitlenlenme direnci yüksek olan bir bağlanma katmanı malzemedir. Bağlanma tabakası olarak kullanılan bu tabaka yüksek bağlanma mukavemetini 1100 ºC çevre koşullarında korumaktadır. Standart bir MCrAlY bağlanma tabakası en azından dört farklı element içerir. MCrAlY içindeki M harfi kobalt (Co) veya nikel (Ni) ya da bunların bir kombinasyonunu belirtir. Kaplanacak taban malzemenin kompozisyonuna göre demir (Fe) de olabilir. Kobalt temelli MCrAlY malzemelerinin korozyon direnci çok yüksektir. Malzeme içindeki krom kaplamayı özellikle sıcaklık korozyonuna karşı çok dirençli hale getirir. Malzeme içerisindeki oranı kaplanacak taban malzemeye ve kaplama içerisinde istenen kromca zengin fazların miktarına göre belirlenir. Alüminyum (Al) oranı genellikle kütlece 10-12 % civarındadır. Kaplamanın oksitlenme direnci alüminyum ile arttırılır. Kaplama sırasında oluşan TGO katmanının ana kaynağıdır. Malzeme içerisinde alüminyum oranını arttırmak hem TGO kalınlığını arttıracağı için hem de kaplamanın sünekliğini azaltıp gevrek hale getireceği için uygun bir yaklaşım değildir[18]. MCrAlY genellikle kütlece 1% oranında itriyum (Y) içerir. İtriyum yapı içerisindeki sülfürü tutarak oksit katmanı içerisine çökelmesini engeller ve böylece oksit katmanın

kaplamaya olan bağlılığını artırır. Aksi durumlarda oksit tabakasının kaplamaya yapışmasında ciddi sorunlar gözlenmiştir[19]. Bunların dışında MCrAlY içerisine katılabilecek bazı malzemeler daha vardır. Örneğin hafniyum (Hf) katkısı kaplama içerisinde itriyum ile benzer bir görev üstlenir. Yine yapılacak silikon katkısı kaplamanın oksitlenme direncini yükseltir. Ancak bunun karşılığında faz kararlılığını etkileyerek malzemenin ergime noktasını düşürür. Renyum (Re) katkısı malzemenin oksitlenme ve yorulmaya karşı direncini arttırır. Tantal (Ta) katkısı da aynı renyum gibi oksitlenme direncini yükseltir[20].

MCrAlY kaplamalar genellikle iki fazlı bir yapı gösterir, β+γ. γ fazı kaplamanın sünekliğini arttırarak termal yorulma direncini yükseltir. β-NiAl fazı içerisindeki alüminyum yüksek sıcaklığa maruz kalmasıyla birlikte taban malzemeye ve TGO içerisine doğru difüze olur. Şekil 2.11 kaplama içersindeki alüminyumun taban malzeme ve TGO katmanı içerisine yayılımını göstermektedir. İçerisindeki alüminyum miktarı azaldıkça β fazı çözülmeye başlar. Bu yüzden bu faz termal bariyer kaplamanın ömrü oldukça önemlidir ve kaplama ömrü faz içerisindeki alüminyum miktarının azalmasına göre belirlenebilir (Şekil 2.12) [21].



Şekil 2.11 Alüminyumun taban malzeme ve TGO içine yayılımı[21]

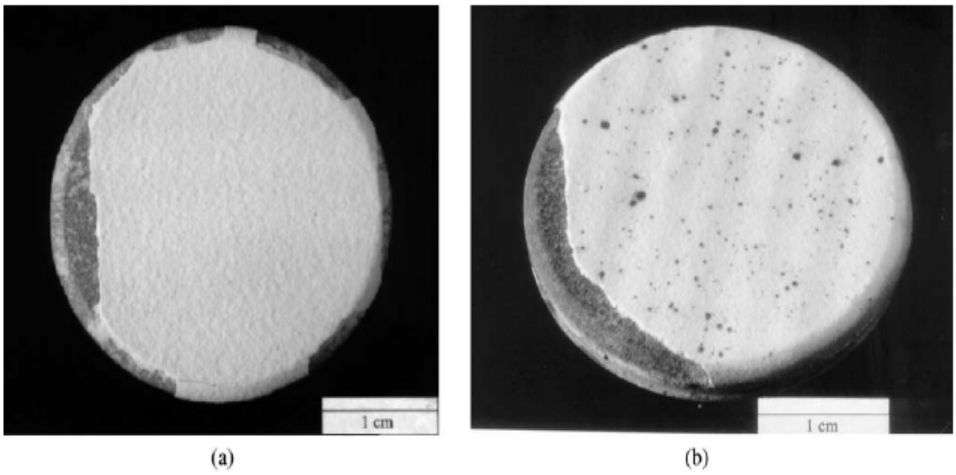


Şekil 2.12 kullanım süresine göre kaplama içerisindeki β fazı değişim miktarı[21]

2.3. Termal Bariyer Kaplamalarda Kullanılan Yeni Malzeme Türleri

2.3.1 $La_2Zr_2O_7$

$La_2Zr_2O_7$ (LZ) yeni bir termal bariyer kaplama malzemesi olarak düşünülmektedir. Kübik pyrochlore yapıya sahiptir. Kristal yapının köşelerinde ZrO_6 sekizyüzlüsü bulunur ve latisin belkemiğini oluşturur. La^{3+} iyonları 6 ZrO_6 sekizyüzlüsünün oluşturduğu boşluklarda yer alır. Malzeme faz değişimi göstermeden La^{3+}, Zr^{4+} ve O^{2-} boşluklarını tolere edebilir. La^{3+} ve Zr^{4+} atomik yarı çapı tutan ve kristalin elektrik yük dengesini bozmayan bir çok element ile yer değiştirebilir. Böylece malzemenin çeşitli termal özellikleri ayarlanabilir. Malzeme $La_2Hf_2O_7$, $Ce_2Zr_2O_7$, $Pr_2Hf_2O_7$ ile birlikte erime noktasına kadar faz değişimi göstermeyen, pyrochlore yapıya sahip az sayıdaki seramik malzemeden biridir ve bu özelliği sayesinde potansiyel bir termal bariyer kaplama malzemesi olabileceği düşünülmektedir[8]. $La_2Zr_2O_7$ YSZ den daha düşük bir termal iletkenlik değerine sahiptir. Ancak düşük termal genleşme katsayısı ve tokluğu dolayısıyla termal çevrim ömrü YSZ ile kıyaslandığında oldukça düşüktür. Eğer ZrO_2 yerine CeO_2 (LC) değişikliği yapılırsa malzemenin termal genleşme katsayısı ve termal çevrim ömrü 7-8 YSZ den bile daha iyi duruma gelebilmektedir (Şekil 2.13) [15].



Şekil 2.13 (a) LZ 960 ^{0}C de 775 çevrim (b) LC 965 ^{0}C de 3238 çevrim[15]

2.3.2 Metal-Cam kompozitleri:

Bu tamamen yeni bir termal bariyer kaplama uygulamasıdır. Metal ve cam tozları karışımı vakum altında plazma sprey yöntemi kullanılarak taban malzeme üzerine gönderilebilir. Metalik taban malzemelerde genelde uygun termal genleşme katsayısına sahiptir ve Isıl iletkenliği 8-YSZ ile kıyaslandığında çok az daha yüksektir. Yüksek termal genleşme katsayısı ($12{,}3x10^{-6}$ K^{-1}), bağlanma katmanı iyi derece de yapışması ve açık poroziteye sahip olmamasından dolayı metal-cam termal bariyer kaplamalar yüksek termal çevrim ömrüne sahiptir. Bu kaplamalarda açık porlar olmadığı için bağlanma katmanı korozif gazlardan çok etkilenmez ve oksidasyon direnci yükselir[22,23].

2.3.3 $Y_3Al_xFe_{5-x}O_{12}$

$Y_3Al_xFe_{5-x}O_{12}$ kompozisyonuna sahip garnet seramikleri de yeni termal bariyer kaplama malzemeleri arasında gösterilebilir(x=0, 0.7, 1.4 ve 5). YAG kristalinin ($Y_3Al_5O_{12}$) yüksek sıcaklıklarda gösterdiği mekanik özellikleri oldukça iyidir. Bunun yanı sıra erime noktasına kadar (2243 K) faz kararlılığı gösterir ve düşük termal iletkenliğe sahiptir. YAG içerisinde oksijen yayınımı zirkonyaya göre çok küçüktür, böylece bağlanma katmanı da oksitlenmeye karşı daha iyi korunur. Ancak malzemenin düşük termal genleşme katsayısı ($9{,}1x10^{-6}$ K^{-1}) ve düşük ergime noktası şu anda kullanılabilmesi önündeki en büyük engellerdir[24].

2.3.4 Lantan alüminatları:

Yeni geliştirilen alumina tabanlı La_2O_3, Al_2O_3 ve MGO içeren seramik kaplamalar 1673 K'ye kadar yapısal ve termal kararlılık gösterir. Bu kaplamaların sinterlenme oranının zirkon kaplamalara göre oldukça düşük olduğu gözlenmiştir[8].

Çizelge 2.2 Çeşitli termal bariyer kaplama malzemelerinin fiziksel ve mekanik özellikleri[8]

Malzeme	Özellikler
ZrO_2	$T_m = 2973$ K[7] $D_{th} = 0.43\times10^{-6}$ m^2 s^{-1} (1273 K)[8] $\lambda = 2.17$ W m^{-1} K^{-1} (1273 K)[8] $E = 21$ GPa (1373 K)[10] $\alpha = 15.3\times10^{-6}$ K^{-1} (1273 K)[11] $\nu = 0.25$[10]
3YSZ	$T_m = 2973$ K[12] $D_{th} = 0.58\times10^{-6}$ m^2 s^{-1} (1273 K)[5] $\lambda = 2.12$ W m^{-1} K^{-1} (1273 K)[5] $C_p = 0.64$ J g^{-1} K^{-1} (1273 K)[5] $\alpha = 11.5\times10^{-6}$ K^{-1} (293–1273 K)[5]
8YSZ	$E = 40$ GPa (293 K)[13] $\alpha = 10.7\times10^{-6}$ K^{-1} (293–1273 K)[13] $\nu = 0.22$[13]
18YSZ	$\alpha = 10.53\times10^{-6}$ K^{-1} (1273 K)[8]
5 wt.% $CaO+ZrO_2$	$T_{softening} = 2558$ K[7] $E = 149.3$ GPa (293 K)[7] $\alpha = 9.91\times10^{-6}$ K^{-1} (1273 K)[8] $\nu = 0.28$[7]
Mullite	$T_m = 2123$ K[14] $\lambda = 3.3$ W m^{-1} K^{-1} (1400 K)[10] $E = 30$ GPa (293 K)[15] $\alpha = 5.3\times10^{-6}$ K^{-1} (293–1273 K)[16] $\nu = 0.25$[10]
Al_2O_3	$T_m = 2323$ K[9] $D_{th} = 0.47\times10^{-6}$ m^2 s^{-1} (1273 K)[8] $\lambda = 5.8$ W m^{-1} K^{-1} (1400 K)[10] $E = 30$ GPa (293 K)[10] $\alpha = 9.6\times10^{-6}$ K^{-1} (1273 K, this work) $\nu = 0.26$[10]
Al_2O_3 (TGO)	$E = 360$ GPa (293 K)[13] $\alpha = 8\times10^{-6}$ K^{-1} (293–1273 K)[13] $\nu = 0.22$[13]
$Al_2O_3+TiO_2$	$D_{th} = 0.65\times10^{-6}$ m^2 s^{-1} (1273 K)[8] $\alpha = 5.56\times10^{-6}$ K^{-1} (1073 K)[8]
CeO_2	$T_m = 2873$ K[9] $D_{th} = 0.86\times10^{-6}$ m^2 s^{-1} (1273 K)[5] $C_p = 0.47$ J g^{-1} K^{-1} (1273 K)[5] $\lambda = 2.77$ W m^{-1} K^{-1} (1273 K)[5] $E = 172$ GPa (293 K)[10] $\alpha = 13\times10^{-6}$ K^{-1} (293–1500K)[10] $\nu = 0.27$–0.31[10]

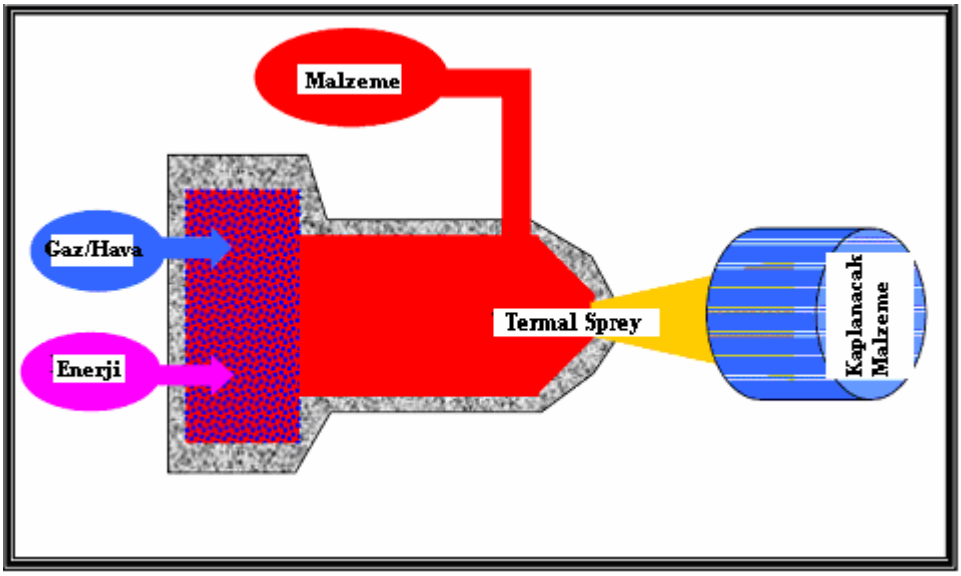
Malzeme	Özellikler
$La_2Zr_2O_7$	$T_m = 2573$ K[12] $D_{th} = 0.54\times10^{-6}$ m^2 s^{-1} (1273 K)[5] $C_p = 0.49$ J g^{-1} K^{-1} (1273 K)[5] $\lambda = 1.56$ W m^{-1} K^{-1} (1273 K)[5] $E = 175$ GPa (293 K)[17] $\alpha = 9.1\times10^{-6}$ K^{-1} (293–1273 K)[5]
$BaZrO_3$	$T_m = 2963$ K[12] $D_{th} = 1.25\times10^{-6}$ m^2 s^{-1} (1273 K)[5] $C_p = 0.45$ J g^{-1} K^{-1} (1273 K)[5] $\lambda = 3.42$ W m^{-1} K^{-1} (1273 K)[5] $E = 181$ GPa (293 K)[17] $\alpha = 8.1\times10^{-6}$ K^{-1} (293–1273 K)[5]
TiO_2	$T_m = 2098$ K[18] $D_{th} = 0.52\times10^{-6}$ m^2 s^{-1} (1073 K)[8] $\lambda = 3.3$ W m^{-1} K^{-1} (1400 K)[10] $E = 283$ GPa (293 K)[10] $\alpha = 9.4\times10^{-6}$ K^{-1} (293–1500 K)[10] $\nu = 0.28$[10]
Garnet ($Y_3Al_5O_{12}$)	$T_m = 2243$ K[19] $\alpha = 9.1\times10^{-6}$ K^{-1}[19] $\lambda = 3.0$ W m^{-1} K^{-1} (1273 K)[19]
Lanthanum aluminate ($LaMgAl_{11}O_{19}$)	$\lambda = 1.7$ W m^{-1} K^{-1} (1273 K)[20] $\alpha = 10.1\times10^{-6}$ K^{-1} (298–1473 K)[21] $C_p = 0.86$ J g^{-1} K^{-1} (1273 K)[20]
$LaPO_4$	$T_m = 2343$ K[22] $\lambda = 1.8$ W m^{-1} K^{-1} (973 K)[22] $\alpha = 10.5\times10^{-6}$ K^{-1} (1273 K)[23] $E = 133$ Gpa (293 K)[23] $\nu = 0.28$ (293 K)[23]
NiCoCrAlY **bağlanma katmanı**	$E = 86$ GPa (293 K)[13] $\alpha = 17.5\times10^{-6}$ K^{-1} (293–1273 K)[13] $\nu = 0.3$[13]
IN737 supperalloy **Taban malzeme**	$E = 197$ GPa (293 K)[13] $\alpha = 16\times10^{-6}$ K^{-1} (293–1273 K)[13] $\nu = 0.3$[13]

Symbols in Table 1 have the following meanings: D_{th}, thermal diffusivity; E, Young's modulus; α, thermal expansion coefficient; λ, thermal conductivity; C_p, heat capacity; ν, Poisson's number; T_m, melting point; TGO, thermally grown oxide on bond coat.

3. TERMAL SPREY SİSTEMLERİ

Termal spreyleme metalik veya metalik olmayan malzemelerin eriyik ya da yarı eriyik halde bir altlık üzerine biriktirilmesini mümkün kılan kaplama işlemlerine verilen en genel isimdir. Oluşturulan yüksek özellikli kaplamalar, aşınma, yüksek sıcaklık, çeşitli kimyasallardan ileri gelebilecek saldırılar ve çevresel korozyon gibi durumlara karşı koruma sağlar. Kaplama malzemeleri toz, çubuk, tel veya eriyik şeklinde olabilir[25].

Termal spreyleme işleminin keşfi 1900'lerin başına dayanır. İsviçreli mucit Dr. Max Schoop kalay ve kurşun gibi düşük ergime noktalı metalleri alev ile eriterek bir yüzey üzerine göndermiş ve kaplama tabakası oluşturarak korozyon performansını arttırmaya çalışmıştır. Dr. Schoop bu işlem için bir tabanca dizayn etmiş ve ısı kaynağı olarak oksijen ve asetilen kullanmıştır. Eriyik haldeki metali yüzeye göndermek için ise basınçlı hava kullanmıştır. Bu yöntem daha sonra METCO INCORPORATED tarafından satın alınmış ve geliştirilerek anti-korozyon uygulamaları ve çeşitli basit makine elemanlarının tamiri için kullanılmaya başlanmıştır.

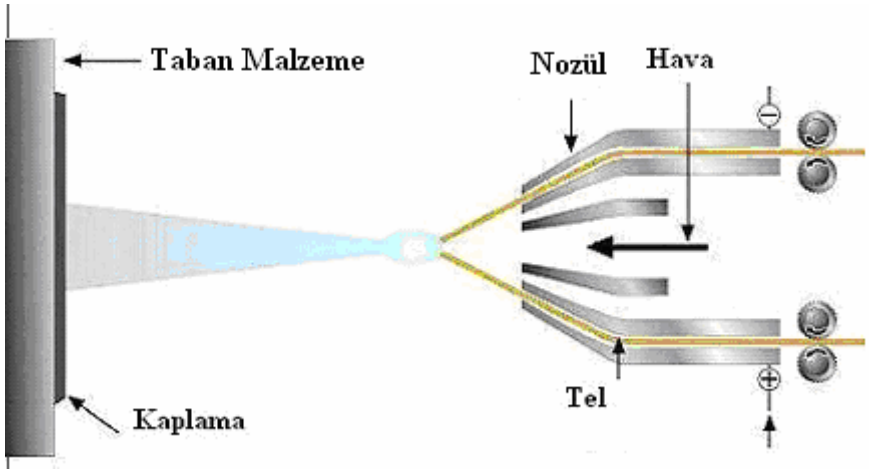


Şekil 3.1 Termal Sprey sistemlerinin genel yapısı[25]

Termal sprey işleminde kaplama malzemesi yanma bölgesine beslenerek eriyik hale getirilir ve buradan taban malzeme üzerine sürüklenir (Şekil 3.1). Kaplama malzemesini eritmek için kullanılan termal enerji, elektrik arkı kullanılarak elde edilen ve gaz kullanılarak elde edilen olarak iki gruba ayrılabilir.
Elektrik boşalması kullanılan termal sprey sistemleri içinde iki önemli sistem öne çıkar elektrik ark sprey işlemi ve plazma termal sprey sistemi.

3.1 Elektrik Ark Termal Sprey Sistemi:

Bu yöntemde taban malzemeyi kaplamak için tel şeklinde çeşitli kaplama malzemeleri kullanılabilir. Bir elektrik arkının içerisinde iki metal telinin ergitilmesi ve bu ergime oluşan partiküllerin önceden hazırlanmış yüzeye doğru yönlendirilmesi ile bir kaplama tabakası oluşturulur. Ark sprey sistemi eş zamanlı ve devamlı bir şekilde iki metal teli aynı hız oranıyla besleyen ekipmandan oluşur. (+) ve (-) yükle yüklenmiş olan teller kesişme noktasında temas ettiğinde 6000 ^{0}C civarında sıcaklığa sahip bir ark meydana gelir. Bu sıcaklık telleri ergitmeye yeterlidir. Daha sonra eriyik haldeki malzeme yüksek basınçlı hava ile atomize edilerek yüzeye püskürtülür. Ark sprey sistemi için sünek ve elektriksel olarak iletken malzemeler kullanılabilir[25]. Şekil 3.2 elektrik ark termal sprey sistemini göstermektedir.



Şekil 3.2 Elektrik ark termal sprey sistemi[25]

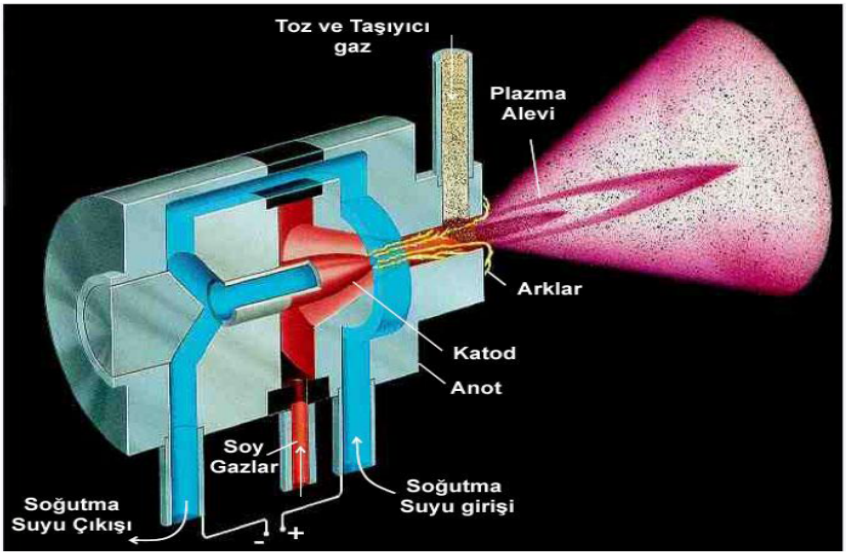
3.2 Plazma Sprey Sistemi:

Plazma sprey kaplama işleminde taban malzeme üzerine biriktirilmek istenen metalik, seramik veya bunların karışımı şeklindeki tozların plazma enerjisi ile ergitilmesi esastır. İşlemin temel enerji kaynağı oluşturulan plazmadır. Plazma

kavramı için birçok değişik tanım yapılmıştır. Fizik ve kimya için plazma iyonize olmuş gaz anlamındadır. Katı bir cismi oluşturan moleküllerin hareketi çok azdır, moleküllerin ortalama kinetik enerjisi herhangi bir yöntemle (örneğin ısıtarak) arttırıldığında cisim önce sıvıya sonra da gaza dönüşür, ki gaz fazında elektronlar artık oldukça hızlı hareket etmeye başlamışlardır. Eğer maddeye ısı aktarımı, gaz halinden sonra da devam ederse iyonlaşma başlayabilir, bir elektron çekirdek çekiminden kurtulur ve serbest bir elektron uzayı meydana getirerek maddeye yeni bir form kazandırır. Atomun bir elektronu eksik olacak ve net bir pozitif yüke sahip olacaktır. Madde ısıtıldıkça gaz içindeki bu iyonlaşma işlemi defalarca tekrarlanır ve serbest elektron ve iyon bulutları oluşmaya başlar. Fakat bazı atomlar nötr kalmaya devam eder. Oluşan bu iyon, elektron ve nötr atom karışımı, plazma olarak adlandırılır. Plazmanın birim hacmi içindeki negatif yüklü parçacıkların sayısı (genelde elektronlar) pozitif yüklü parçacık sayısına (genelde iyonlar) yaklaşık olarak eşit olduğundan, plazma elektriksel olarak nötrdür. Plazma en yalın anlamıyla maddenin dördüncü hali olarak tanımlanan , içerisinde eşit sayıda serbest elektron ve pozitif iyon barındıran yüksek enerjili bir gazdır denebilir[26]. Plazmanın en önemli iki avantajı çok yüksek sıcaklığa çıkabilmesi ve maddelere iyi ısı transferi sağlamasıdır.

Plazma ile yüksek ısı elde imkanı sağlanması yüksek ergime noktasına sahip seramik ve metal esaslı alaşım tozlarının kaplama uygulamalarında kullanılmasın mümkün kılar. Seramikler, yüksek aşınma ve sertlik özellikleri, hammaddesinin yaygınlığı ve ucuzluğu, korozyon, oksitlenme ve düşük termal iletkenlikleri ve yüksek termal çevrim sayısı özelliklerinin avantajıyla önemli bir kaplama malzemesi konumundadırlar. Ancak yüksek ergime noktaları sebebiyle, örneğin zirkonya 2715 ^{0}C, bu malzemelerin kaplama uygulamalarında kullanılabilirliği /ergitilebilirliği ancak çok yüksek sıcaklık derecelerinde mümkündür. Plazma enerjisi kullanımına bağlı olarak plazma sprey kaplama teknolojisi, yüksek ergime sıcaklığına sahip malzemelerin kaplama maddesi olarak işlenebilirliğine (kaplanabilirliğine) imkan sağlar. Plazma sprey işleminde, suni bir plazma oluşturularak yüksek sıcaklığa ulaşılır. Plazma, kaplama tabancası içerisinde su soğutmalı bakır anot ile toryumlu tungsten katot arasında oluşturulan yüksek voltaj arkı(doğru akım) ile oluşturulur. Tabanca içerisinden genellikle argon ve düşük miktarda hidrojen gazının geçirilir. Anot ve katot arasındaki elektrik arkı bu gaz içerisinde plazma arkı yaratır (Şekil 3.3)[27,28]. Plazma gazlarının elektrik arkı içerisinde nötr durumları bozulur ve

iyonik rekombinasyon gerçekleşerek sonunda 20.000°K kadar çıkan yüksek sıcaklıklar meydana gelir. Isınan gazlar, radyal ve eksenel olarak genleşir, partikül hızını arttıran süpersonik genleşmeye, gazların dar boğazlı bir nozul içerisinden geçirilmesiyle ulaşılır. Kaplama tozlarını plazma huzmesinin içerisine beslemek için argon taşıyıcı gaz olarak kullanılır. İyonize gaz içerisinde ergiyen tozlar, çok hızlı bir şekilde önceden hazırlanmış taban malzeme yüzeyine püskürtülür. Yüzeye çarpan ergimiş veya yarı ergimiş tozlar/partiküller yassılaşır, lamelli bir hal alır ve çok ani soğuma sonucu (10^{-6} ºC/sn) katılaşır [29]. Plazma alevindeki erimiş partiküller ana malzeme yüzeyine çarptığı zaman kinetik enerjileri ısıl ve deformasyon enerjisine dönüşür. Partiküller ana malzemeyle temas ettiklerinde ısılarını yüzeye aktarıp hızla soğur ve katılaşırlar. Partiküllerin o andaki davranışları sıcaklıklarına, hızlarına ve soğuma oranlarına bağlıdır.

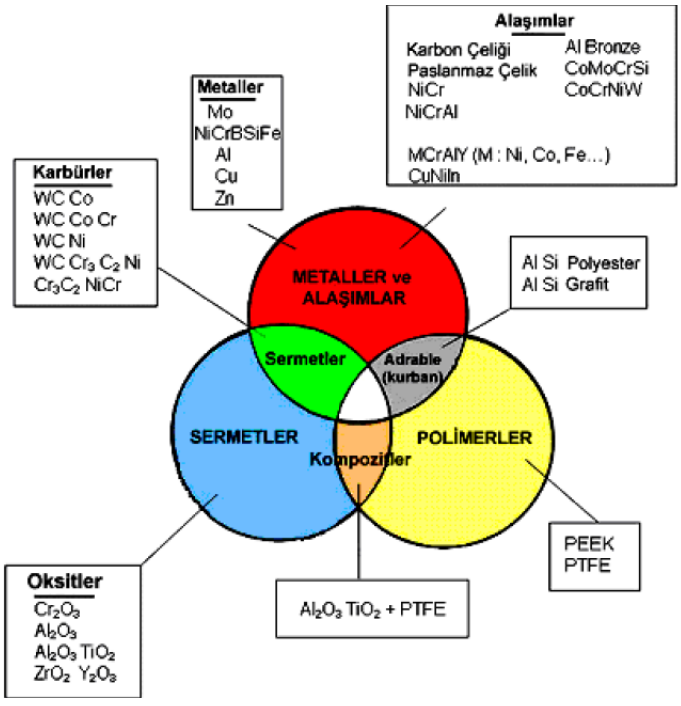


Şekil 3.3 Plazma sprey sistemi[29]

Plazma alevinin eksenine dik olarak enjekte edilen bir toz partikülünün hareketi birçok faktörün ortak bir fonksiyonu olarak açıklanır. Ana malzemeye doğru hareket halindeki partikül alevi, belli açılı konik bir şekle sahiptir. Bu açı; plazma alevine partiküllerin beslenme hızının, partikül boyutunun, plazma alev hızı ile dağılımının bir fonksiyonudur. Ayrıca, plazma tabancasıyla ilgili olan tabanca tipi, toz besleyici ve ark randımanı gibi faktörlerde partiküllerin plazma alevindeki hareket mekanizmasını etkiler.

Plazma alevinin içerisine dik olarak beslenen toz partikülleri, alevin ısıl ve kinetik etkileri sayesinde erir ve ana malzeme yüzeyine püskürtülür. Plazma alevinden toz

partikülüne ısı transfer mekanizması çok kompleks bir olaydır ve bugüne kadar tam olarak anlaşılamamıştır. Plazma alevinde eriyen toz partikülleri, yüksek kimyasal aktiviteye sahiptirler. Dolayısıyla, partiküller ile ortam atmosferini oluşturan gazlar arasında; gaz adsorbsiyonu, kimyasal etkiler, oksit tabakalarının oluşumu ve difüzyon işlemleri gibi birçok karşılıklı etkileşim mekanizması söz konusudur. Yeni ve geliştirilmiş toz üretim yöntemleri sayesinde kaplama tozlarının kompozisyonları oldukça kontrollü bir şekilde ayarlanabilir ve parçacık boyut dağılımı gibi plazma sprey işleminde önemli yer tutan bir parametre kontrol edilebilir. Parçacık şekli ve boyutu, kaplama tozu plazma alevi içine girdikten sonra kazanacağı hız ve erime davranışı açısından çok önemlidir. Plazma sprey işlemiyle üretilen bir kaplamanın mikro yapısı bu özelliklerin yanı sıra, plazma gücü, akım, voltaj, plazma gaz kompozisyonu, gaz debisi ve basıncı, toz besleme hızı, taşıyıcı gaz debisi gibi çeşitli parametrelere de bağlıdır[30]. Şekil 3.4'te plazma sprey sisteminde kullanılabilecek tozlar görülmektedir.



Şekil 3.4 Plazma sprey sisteminde kullanılan malzemeler

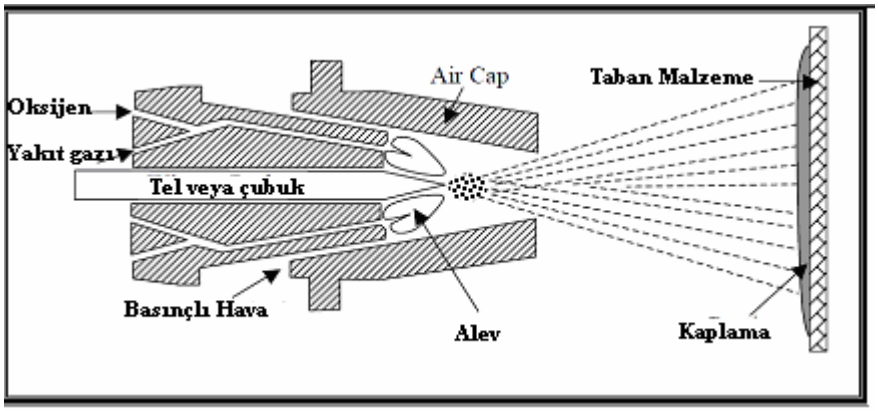
Plazma sprey işleminin en önemli özellikleri şu şekilde sıralanabilir: Metallerin, seramiklerin veya bunlarım bir kombinasyonu şeklinde hazırlanmış malzemelerin kullanılabilmesi, oluşturulan kaplamaların ince, sütunsal olmayan ve eşeksenli tanelerden oluşması, yüksek biriktirme değerlerine ulaşılabilmesi ve çeşitli suni ortamlar altında sorunsuzca çalışabilmesidir.

Plazma sprey yöntemi uçak ve uzay endüstrisinde kullanılan parçalarda korozyon ve oksitlenme önleyici kaplamaların üretilmesinde kullanıldıktan ve başarılı bulunduktan sonra termal bariyer amacıyla uçak veya gaz türbin kanatlarında kullanılmaya da başlanmıştır. Daha sonra kağıt, çelik üretimi, tekstil, enerji, elektrik, kimya, petrol endüstrisi, otomotiv bir çok alanda da korozyon ve oksitlenme direncinin arttırılması, kimyasal inertlik sağlanması, termal bariyer, elektriksel direnç ve yalıtım, radyasyon yalıtımı, biyolojik uyumluluk gibi amaçlar için kullanılmaya başlanmıştır. Petrol arama ve sondaj çalışmalarında kullanılan takımlarda şiddetli abrasif aşınma, korozyon ve erozyon sorunlarıyla karşılaşılır. Bu sorunların önüne geçmek için plazma sprey işlemiyle Cr_2O_3 kaplamalar üretilir. Füzyon cihazı parçalarında şiddetli iyon erozyonu nedeniyle termal yorulma sorunları ortaya çıkmaktadır. Bunu önlemek için plazma sprey tekniği ile saf bakır, 316 paslanmaz çelik, saf Ta gibi taban malzemeler üzerine TiC, VC, TiB2 ve B4C kaplamalar uygulanmaktadır. [31]. Plazma spreyle vakum altında kaplanan B4C kaplamaları reaktörlerde nötron yavaşlatıcı olarak başarılı olmuştur.

3.3 Gaz Yardımı Kullanılan Termal Sprey Sistemleri:

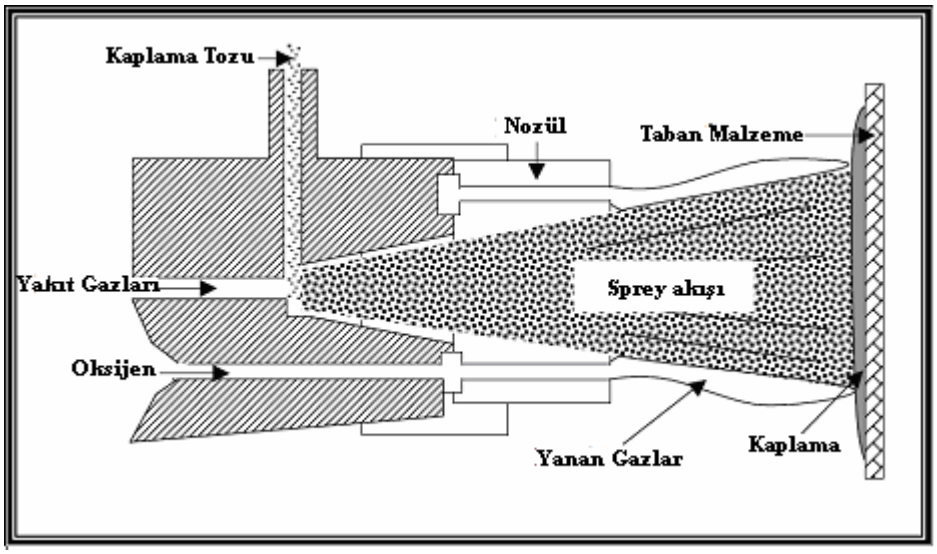
Alev ısıtmalı bu sistemlerde kaplama malzemesi bir yanma haznesi içerisinde alevden geçirilerek eriyik hale getirilir. Yanmayı sağlayan gaz karışımı genleşmeye başlar ve eriyik haldeki kaplama malzemesini taban malzeme üzerine gönderilir. Yanma işlemini gerçekleştiği başlıca termal sprey yöntemleri alev sprey yöntemi ve HVOF (High Velocit Oxy-Fuel) yüksek hızlı oksijen yakıtlı termal sprey yöntemidir.

3.3.1 Alev sprey yöntemi:



Şekil 3.5 Alev sprey yöntemi[25]

Tel, çubuk ya da toz formdaki kaplama malzemesini eritecek ısı kaynağı olarak alev kullanılır. Çubuk ya da tel şeklindeki malzemeler bir besleme düzeneği yardımıyla yanma odası içerisine ulaştırılır, eritilir ve sistemdeki gazların yüksek debisinden faydalanarak kaplanacak yüzey üzerine iletilir (Şekil 3.5). Toz formdaki kaplama malzemeleri ise bir taşıyıcı gaz yardımıyla yanma odası içerisine beslenir[25]. Şekil 3.6 toz malzemeler için alev sprey sistemini göstermektedir.



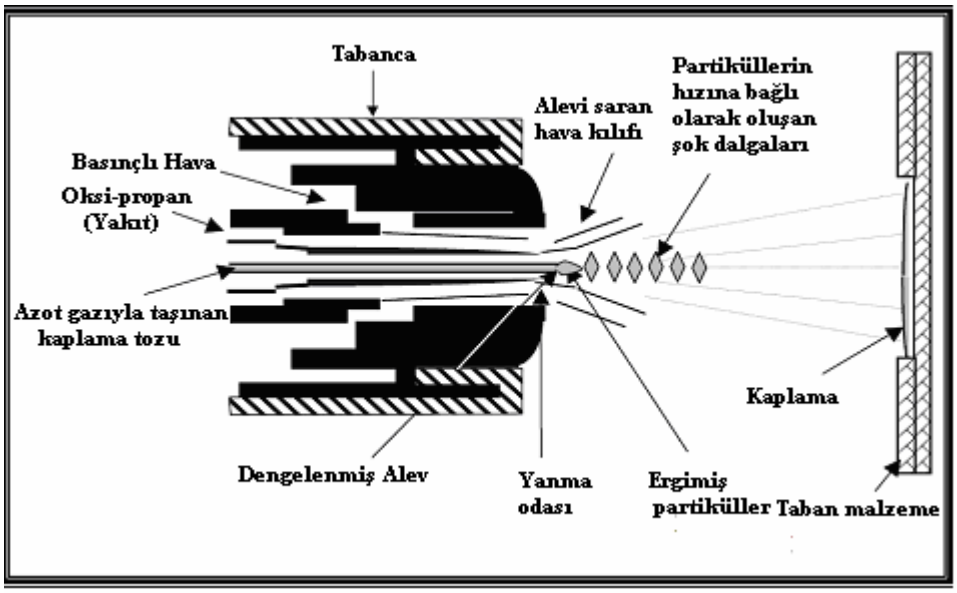
Şekil 3.6 Toz malzemeler için alev sprey sistemi[25]

3.3.2 HVOF termal sprey sistemi:

HVOF termal sprey sistemi alev sprey sisteminin başka bir çeşididir, ancak kaplama malzemesi olarak yalnızca toz formdaki malzemeler kullanılabilir. Bu yöntemle eriyik haldeki partiküller süpersonik hızlara çıkabilirler ve kazandıkları kinetik enerji sayesinde yoğun, düşük poroziteli, yüksek yapışma mukavemetine sahip kaplamalar üretilebilir. HVOF sisteminde oksijen ve sıvı veya gaz haldeki yakıtın karışımı kullanılır.

Propilen, propan, doğal gaz veya hidrojen gibi gaz haldeki yakıtlar kullanılabileceği gibi, kerosen gibi sıvı yakıtlar da uygun sistemlerde kullanılabilir. Toz haldeki kaplama malzemesi tabanca içerisindeki yanma odasına, taşıyıcı gaz olarak azot kullanılarak iletilir. Yakıt, oksijen ile tabanca içerisinde karıştıktan sonra nozülden dışarıya püskürtülür. Ateşleme işlemi tabanca dışında gerçekleştirilir. Ateşlenen yakıt kaplama malzemesini çevreleyerek, kaplama tozunu ısıtır ve taban malzeme üzerine iletir (Şekil 3.7). Toz malzemenin kazandığı yüksek kinetik enerjiden dolayı

tamamen ergimeye gerek yoktur. Parçacık yarı ergimiş halde ve plastik deformasyona uğramış bir şekilde taban malzeme üzerine çarpar ve yüzeye yayılarak kaplamayı oluşturur. HVOF termal sprey sisteminin en önemli özellikleri şöyle sıralanabilir: Temiz, sert ve yoğun yapıda, yüksek bağ mukavemetine sahip, korozyon ve aşınma direnci yüksek kaplamalar üretilebilmesi, termal kalıntı gerilmelerin oldukça düşük seviyede olması, kompleks geometrilerin kaplanmasına olanak vermesi ve sistemin tam otomatik olarak kullanılabilir olması[25].



Şekil 3.7 HVOF termal sprey sistemi[25]

3.3.2.1 HVOF termal sprey sisteminin karakteristikleri

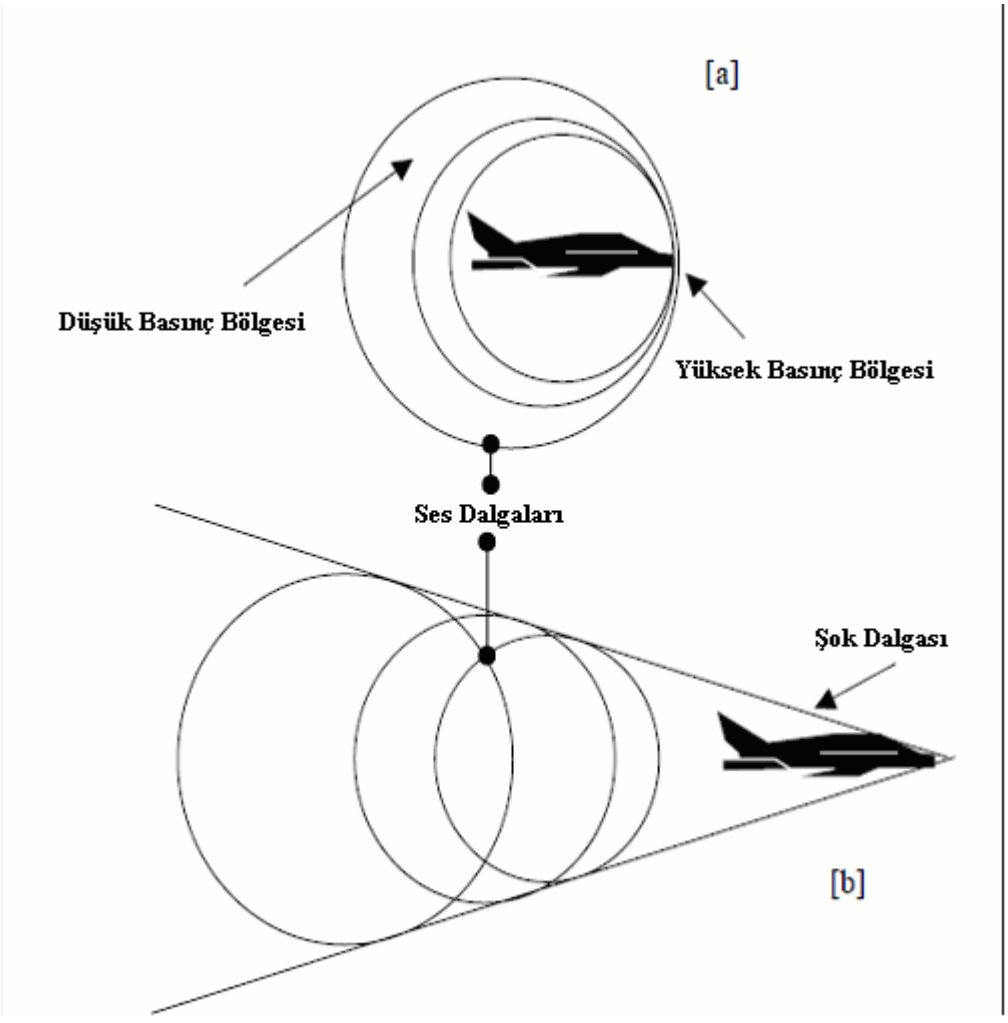
HVOF sistemiyle oluşturulan kaplamaların yüksek bağ mukavemetli, düşük poroziteli ve yüksek yoğunluklu olmalarının arkasında yanma özellikleri, gaz dinamikleri ve alev hızı gibi etmenler yer almaktadır.

Ateşlenme gerçekleştikten sonra oluşan kimyasal reaksiyon ortam ısısını arttırır. Sıcaklığın artmasıyla oluşan basınç, gazların yüksek hızlara çıkmasını sağlar. Böylece kimyasal reaksiyondan elde edilen ısı ve basınç, tozları ertimek ve hızlandırmak için kullanılır.Sıcaklık, basınç, gaz kompozisyonu, gaz yoğunluğu ve gazın ilerlediği ortam hızı etkileyen en önemli değişkenlerdir. Ancak bütün bunların dışında hızı etkileyen bir başka parametre de ses hızıdır[25].

Ses dalgası boyuna bir dalgadır. Titreşim doğrultusu yayılma doğrultusuna dik olan dalgalara boyuna dalgalar denir. Bir cisim bir akışkan içerisinde hareket ederken, ortama küresel şekilde basınç dalgaları yayılmaya başlar. Bu basınç dalgaları,

sıkışmış, yüksek basınçlı veya düşük basınçlı dalgaların bir kombinasyonu şeklindedir. Basınç arttıkça gaz molekülleri titreşmeye başlar ve birim zamandaki titreşim sayısına frekans denir[25].

Ses hızına yakın hızda hareket eden bir uçağı göz önüne alalım. Uçak hareket ettikçe belli bir frekansta ses çıkarır ve uçağın hemen önündeki, burun kısmındaki, moleküllerin kazandığı frekans daha yüksek bir değere çıkar. Böylece oluşan ses dalgaları bir arada toplanır, bir cephe oluşturur ve uçakla beraber hareket ederler (Şekil 3.8). Eğer uçağın hızı ses hızından yüksekse uçak, oluşan ses dalgalarının önünde ilerler. Bu durumda oluşan ses dalgaları, tepe noktası uçağın burnu olan ve uçakla beraber ilerleyen konik bir alan içinde kalırlar. Bu alana Mach konisi (Mach cone) denir. Bu durumda uçak her noktada kendi yarattığı rahatsızlıkları geçmekte arkasında bırakmaktadır. Kısaca ses ötesi hıza çıkan herhangi bir cisim, bir mach konisi oluşturur ve yarattığı basınç rahatsızlıkları koniyi şekillendirir[25].

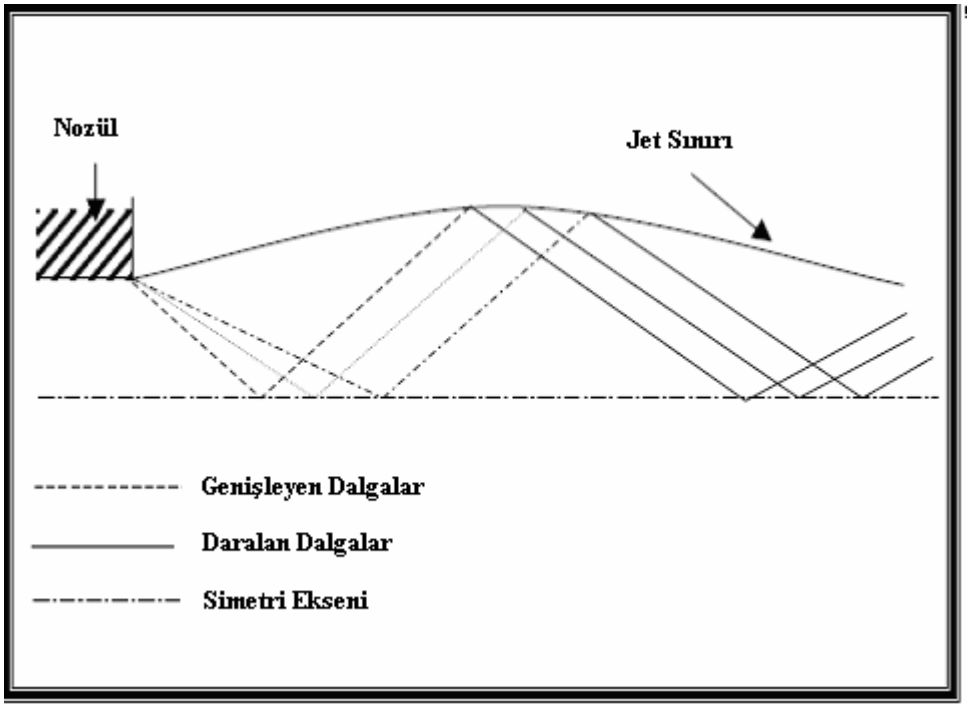


Şekil 3.8 (A) Ses hızından düşük hızda hareket eden bir uçağın yarattığı dalgalar (B) Ses hızından hızlı hareket eden bir uçağın yarattığı ses dalgaları[25]

HVOF sistemi göz önüne alındığında, gaz hızı ses hızına yakın bir değere çıktığında kritik bir seviyeye ulaşmış olur. Bu kritik seviyenin üzerinde gaz, kullanılan De Laval nozülü sayesinde süpersonik hızlara ulaşır. Gazın hızı Mach sayısı ile tanımlanabilir. Mach sayısı, hareket halindeki bir kütlenin hızının, bulunduğu şartlardaki ses hızına oranıdır. Belli bir gaz ortamındaki ses hızı,

$$C= (KxRxT)^{1/2} \quad \textbf{(3.1)}$$

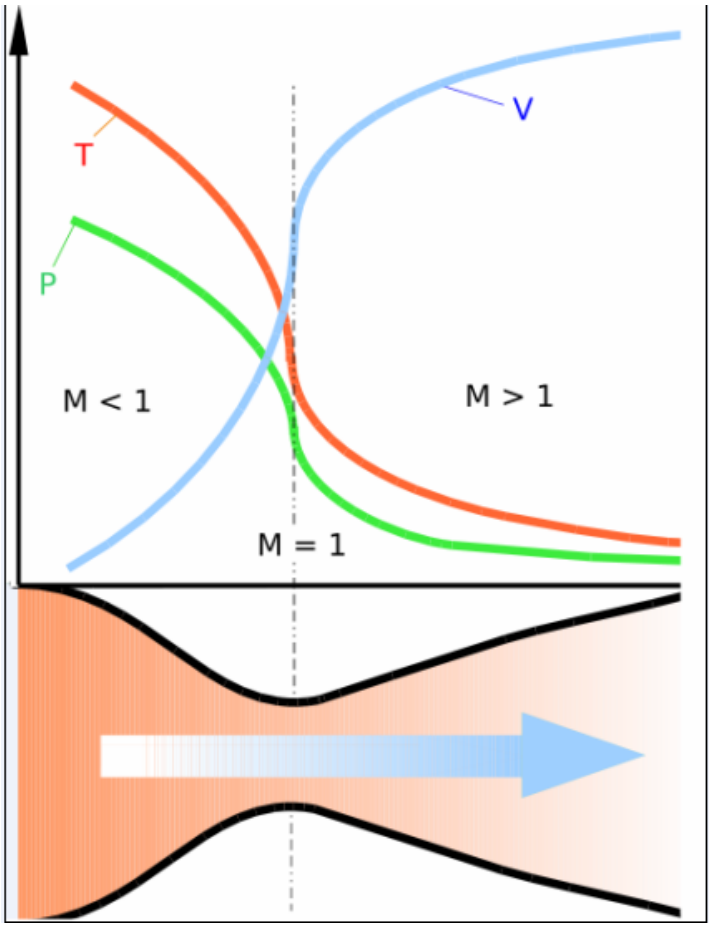
ile verilir. C, ses hızı; K, özgül ısıların oranı (C_p/C_v); R, gaz sabiti ve T ise yanma gazının yerel sıcaklığı olarak verilir. HVOF sisteminde oluşan şok dalgaları şekillerinden dolayı N-tipi şok dalgaları olarak adlandırılır. N-tipi şok dalgaları patlamanın oluşmasıyla ortaya çıkan basınç düşmesi sonucunda açığa çıkarlar. Bu şok dalgalarına HVOF sistemi için dizayn edilen tabancalarda çok sık rastlanır. Yanma ürünleri tabanca içerisinden çıkarken, tabanca içi statik basınç ortam basıncından büyük olduğundan dolayı jet genleşmeye başlar. Jet içerisinde genişleyen ve daralan dalgalar oluşur ve gaz hızı 1350m/s seviyelerine kadar yükselebilir (Şekil 3.9).



Şekil 3.9 Genişleyen ve daralan dalgalar[25]

Sistemde kullanılan nozül tertibatı de Laval nozülü tipindedir. De Laval nozülü, kum saatini andıran bir şekle sahiptir. Önce daralıp daha sonra genişleyerek gaz akışını

yüksek hızlara çıkarmak için kullanılır. Nozül daralmaya başladıkça içerisinde ses altı bir hızla hareket eden gazın hızı artmaya başlar. Subsonik hızda hareket eden gazlar sıkıştırılabilirler. Nozül kesitinin en düşük değere ulaştığı yerde gaz hızı ses hızına eşit olur. Nozül kesitinin tekrar genişlemeye başlamasıyla, gaz genleşmeye başlar ve süpersonik hızlara ulaşır.Şekil 3.10 de Laval nozül içerisindeki hız, basınç ve sıcaklık değişimini göstermektedir. Gazın ses üstü hıza çıkması ancak yeterli basınca ve debiye sahip olduğu durumlarda olur. De Laval nozülü içinde gaz akışı sabit entropili, adyabatik ve neredeyse sürtünmesizdir. Gaz akışı sisteme girişinden çıkışına kadar tek bir çizgi üzerindedir[32].



Şekil 3.10 de Laval nozülü

Kaplanacak tozların ulaştığı yüksek hızlar nedeniyle HVOF termal sprey sistemi, diğer termal sprey sistemlerine oldukça önemli avantajlara sahiptir. Bu sistemde yanma odasındaki yüksek türbülans oluşumu sebebiyle partiküller diğer sprey sistemlerine göre daha verimli ve uniform bir şeklide ısıtılırlar. Partiküller yüksek hızlara çıkabilirler ve havada kalma süreleri daha kısadır. Böylece partiküllerin

oksitlenme oranı ve olasılığı azalmış olur. Plama sistemi ile karşılaştıklarında daha düşük sıcaklıklarda çalışırlar. Plazma sprey sistemi 20000 K sıcaklığa kadar çıkabilirken, HVOF sistemi 3000-3500 K sıcaklığa çıkar. Sistemde, partiküllerin taban malzeme üzerine çarpma enerjileri yüksektir ve böylece yüksek yoğunluklu, porozite oranı düşük kaplamalar üretilebilir.

HVOF, termal sprey sistemleri günümüzde uzay ve havacılık, enerji endüstrisi, otomotiv endüstrisi, petro-kimya endüstrisi, cam üretimi, metal işleme, tekstil makineleri gibi alanlarda kullanılmaktadır.

4. TERMAL SPREY KAPLAMALARININ MEKANİK ÖZELLİKLERİ

Standart bir termal bariyer kaplama paslanmaz çelik veya süper alaşım bir taban malzeme üzerine, HVOF kullanılarak kaplanan bağlanma katmanı ve bunun üzerine de plazma sprey sistemi kullanılarak oluşturulan seramik esaslı bir yalıtım katmanından ibarettir. Termal bariyer sistemlerinin çalışma ortamları korozif ve oksitleyici ortamlar olduklarından mikro yapıları ve buna bağlı olarak mekanik özellikleri çok büyük önem kazanır. Kaplamanın mikro yapısı ve mekanik özellikleri kaplama işlemi sırasındaki bazı çevresel şartlara, seçilen malzemelere ve kaplama parametrelerine bağlı olarak değişiklik gösterir. Tüm termal sprey tekniklerinde ortak olan şey kaplama malzemelerinin, herhangi bir şekilde üretilen bir enerji ile yarı veya tam olarak ergitilmesi ve taban malzeme üzerine gönderilmesidir. Gönderilen kaplama malzemesi altlık üzerinde katmanlar halinde katılaşıp, kaplamayı oluşturmaya başlar. Termal bariyer kaplamaların en genel yapısal özellikleri, katmanlı, boşluklu, mikro çatlaklı, ve heterojen olmalarıdır. Yapı içerisinde ergimemiş partiküller ya da oksitler bulunabilir. Termal bariyer kaplamalar homojen bir yapıya sahip olmadıklarından, farklı fiziksel ve kimyasal özellikler gösterebilirler.

4.1 Mekanik Özellikler

Termal bariyer kaplamaların performans ve kalite özellikleri, yeni gelişmekte olan endüstriyel ihtiyaçlara cevap vermek zorundadır. Kaplama sisteminin en önemli özelliği yüksek ısıl yalıtım sağlamasıdır. Ancak bunun yanında dayanıklılığı ve çeşitli mekanik özellikleri de kullanım şartlarına ve çevresel faktörlere uygun olmalı ve belli bir standarda ulaşmak durumundadır[25]. Kaplamanın mekanik özellikleri, spreyleme parametreleri, çevresel faktörler, kullanılan malzemeler ve kaplama işlemi öncesi ve sonrası çeşitli uygulamalar gibi bir çok parametreye bağlıdır. Bu parametrelerin doğru kullanılmasıyla istenilen çalışma şartlarına uygun özelliklere sahip ve tekrarlanabilir kaplamalar rahatlıkla üretilebilir. Kısaca çalışma koşullarına uygun özelliklere sahip kaplamaların sadece düşük termal iletkenlik değil, yüksek yapışma mukavemeti, sertlik, elastisite modülü, süneklik, aşınma direnci gibi

mekanik özellikleri de çok önemlidir ve bu özelliklerin istenilen seviyede tutulması kaplamanın ömrü ve performansı açısından hayatidir.

4.1.1 Yapışma mukavemeti:

Metalik bağlanma tabakası ve taban malzeme arasındaki ve seramik tabaka ile bağlanama tabakası arasındaki yapışma dirençleri termal bariyer kaplama sisteminin performansı ve ömrü açısından en önemli özelliklerdendir. Seramik tabakanın veya bağlanama tabakasının ayrılması sistemin dağılmasına ve artık işlevini yerine getirememesine yol açar. Yapışma mukavemeti taban malzeme ile kaplama arasındaki bağlanmanın ölçüsüdür. Yapışma mukavemeti, taban malzeme ve kaplama arasındaki adhezyon ve kaplamayı oluşturan partiküller arası kohezyon ile açıklanır. Termal bariyer kaplamalarda bağlanma mekanizmaları üç türlüdür:

a.Mekanik kilitlenme

b.Difüzyon veya metalurjik bağlanma

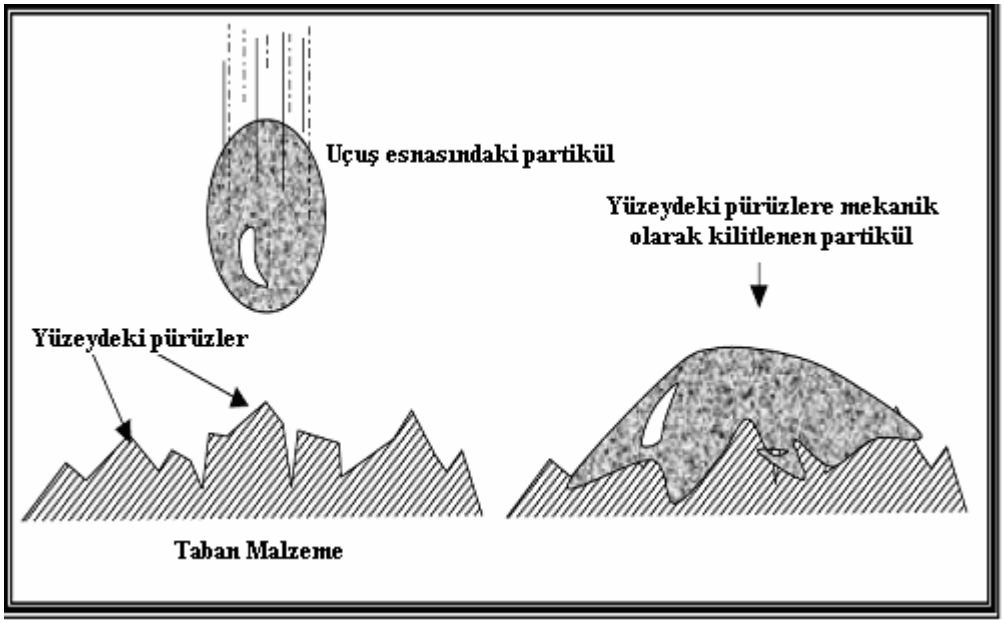
c.Van der Waals kuvvetleri

Bu bağlanma mekanizmaları içinde en baskın olanı mekanik kilitlenmedir(Şekil 4.1). Mekanik kilitlenme, kaplanacak yüzeyin pürüzlülüğüne, ergimiş tozları yüzeye taşıyan basınç büyüklüğüne ve partiküllerin kinetik enerjisine ve yüzeye çarpan eriyiklerin katılaşma özelliklerine göre değişir. Plazma sprey sisteminde toz formundaki malzeme, 15000-25000 °C' ye kadar varabilen plazma sıcaklığında ve 200-300 m/s oranında bir hız ile kaplanacak taban malzeme üzerine püskürtülmektedir. HVOF sisteminde ise 600-1000 m/s kadar hızlara çıkılabilir ve daha yoğun, sert ve yapışma direnci yüksek kaplamlar üretilebilir. HVOF sisteminde püskürtülen parçacıklar yüzeye daha yüksek bir enerjiyle çarptıklarından, gömülüp pürüzlere tutunmaları daha kolay olmaktadır. Her iki sistemde de önceden hazırlanmış yüzeye çarpan tam ya da yarı ergimiş haldeki partikül, yüzey üzerindeki pürüzler içerisine akarak ve daha sonra katılaşarak taban malzemeye mekanik olarak bağlanırlar[25].

Kaplama işlemine bağlı olarak ısıl enerji de veya kinetik enerjide meydana gelebilecek artışlar difüzyon bağlanması ve metalürjik bağlanmayı arttırır. Molibden, tungsten ve alüminyum alaşımları gibi termal sprey malzemeleri ile difüzyon ve metalürjik bağlanma mekanizmalarının da rol oynamasından dolayı yüksek yapışma mukavemetine sahip kaplamalar üretilebilir. Molibden ve tungsten gibi yüksek ergime sıcaklığına sahip malzemeleri eritmek için daha yüksek sıcaklıklar gerekir ki

böylece yüzey etkileşimleri ve soğuma süresi artar. Sonuçta difüzyon bağlanması olasılığı artar. Alüminyum alaşımları spreyleme işlemi sırasında diğer metallerle veya oksijenle etkileşerek ekzotermik reaksiyonlar ortaya çıkarır. Örneğin nikel alüminatları veya alüminyum oksit oluşabilir. Ekzotermik reaksiyonlar sonucunda da difüzyon bağlanması olasılığı artar. Ancak difüzyon bağlanması ve metalürjik bağlanma tamamen yerel bağlanma mekanizmalarıdır. En fazla 0,5 μm lik bir derinliğe etki edebilirler ve etki ettikleri alan çok küçüktür.

Kaplamalar içerisindeki fiziksel bağlanma mekanizması Van der Waals kuvvetleridir. Van der Waals kuvvetleri özellikle metal esaslı kaplamalarda görülürler ve mekanik bağlanmanın yanında yer alarak yapışma mukavemetini arttırırlar.

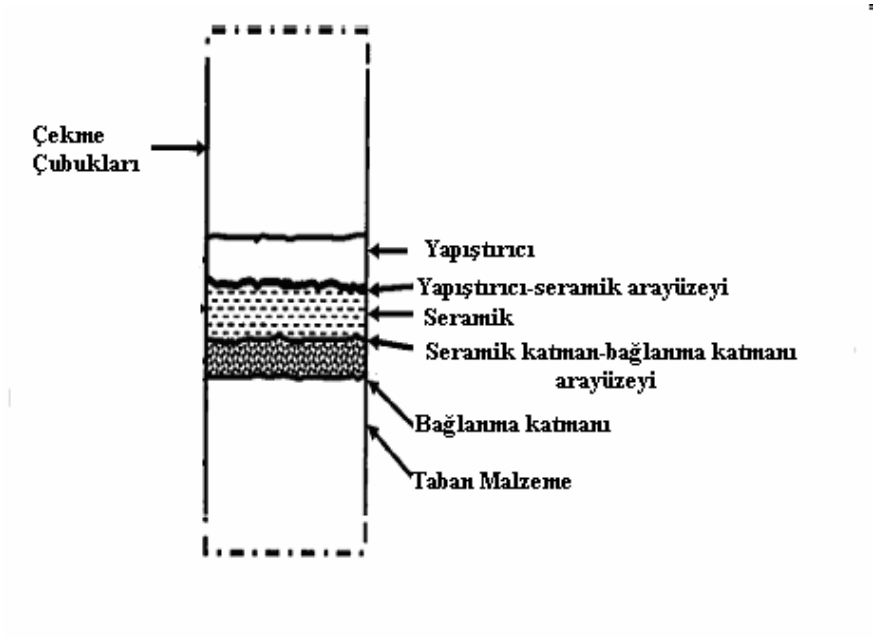


Şekil 4.1 Partikülün taban malzemeye mekanik bağlanması[25]

4.1.1.1 Yapışma mukavemeti ölçümü

Termal bariyer kaplamalarda yapışma mukavemeti ölçümü ASTM C633 standardına göre yapılır (Şekil 4.2). 1 inç çapındaki silindirik numuneye kaplama işlemi uygulanır ve yüzeyi pürüzlendirilmiş aynı çapta ikinci bir numuneye yapıştırılarak çekme testine tabi tutulur. Numuneleri birbirine yapıştıran maddenin kaplama içerisine 0,38 mm den daha fazla penetre etmesi istenmez. Elde edilen değer numunenin kesit alanına bölünerek yapışma mukavemeti bulunmuş olur. Test sonucu kopmanın olduğu bölge kopmanın tipini ve çeşitli karakteristiklerini ortaya koyar. Bağlanma katmanı ya da seramik katman içerisindeki kopmalar kohezif

kopma, arayüzeylerde meydana gelen kopmalar adhezif kopma olarak adlandırılır. Yapıştırıcı katman içerisinde olabilecek kopmalar göz önünde bulundurulmaz ve hatalı test olarak adlandırılır[33].



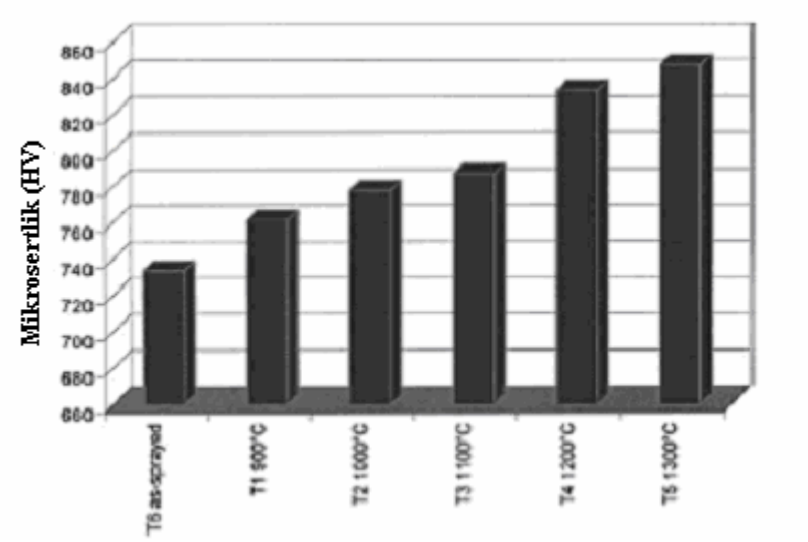
Şekil 4.2 ASTM C-633 standart test numunesi[33]

4.1.2 Sertlik:

Kaplamanın sertliği plastik deformasyona olan direncinin bir ölçüsüdür. Termal bariyer kaplamalar içerisinde boşluk oluşumlar ve oksit fazlar görülebilir. Genellikle termal bariyer kaplamaların sertliği oluşturuldukları malzemenin döküm haline göre daha düşüktür. Oksitler genellikle kaplama sertliğini yükseltse de varlıkları kaplamanın dayanımı ve performansı açısından ciddi bir tehlike oluşturur. Çalışma koşulları göz önüne alındığında bu oksit yapıların faz dönüşümü göstermeleri kaplama içi gerilmeleri arttıracağından, sistemde kırılmalar ya da ayrılmalar görülebilir. Seramik katmanlar için sertlik, kullanım geçmişiyle ilgili bilgi verebilir (Şekil 4.3). Plazma sprey sistemiyle oluşturulan kaplamalar içinde boşluklar ve mikro çatlaklar görülür. Kaplamanın termal çevrime maruz kalmasıyla bu boşluklarda azalma görülür ve kaplama sertliğinin arttığı gözlenir[25].

4.1.3 Basma dayanımı:

Özellikler yataklama uygulamalarında kullanılan termal sprey kaplamalarının yüksek basma dayanımına sahip oldukları gözlenmiştir. Tungsten-karbür kobalt kaplamaların 5,17 GPa değerine kadar basma dayanımı gösterdiği gözlenmiştir[34].



Şekil 4.3 Kaplamanın termal çevrime maruz kalması sonucu sertlik değişimi [35]

4.1.4 Aşınma direnci:

Aşınmış ve yıpranmış yüzeylerin termal sprey yöntemleriyle kaplanması yüzeyin aşınma direncini arttırır. Malzemelerin dökme veya dövme halleri genellikle termal sprey yöntemleriyle kaplanmış hallerinden daha düşük aşınma direnci gösterir. Spreyleme işlemi sırasında oluşan boşluklar sürtünmeden ileri gelen kayıpları azaltır. Bunun dışında düşük aşınma direncine sahip taban malzemeler üzerine termal sprey yöntemleri kullanılarak çeşitli malzemeler kaplanabilir. Tungsten-karbür kobalt yüksek aşınma direnci özelliğine sahip uygulamada oldukça sık yer bulan termal sprey kaplama malzemesidir[25].

4.1.5 Süneklik:

Termal sprey kaplamaların sünekliği spreylenen partiküllerin taban malzemeye olan mekanik bağlanması ve partiküller arasındaki kohezyon kuvveti sebebiyle oldukça düşüktür. Tungsten karbür kobalt kaplamaların sünekliği nadir de olsa 2% seviyelerine ulaşabilir[25].

4.1.6 Elastik modül:

Termal bariyer kaplamaların elastik modülü, kaplama içerisindeki porozite miktarının azalmasıyla birlikte artar. Kaplama parametrelerine ve kaplama sistemine bağlı olarak yüksek değerlere ulaşılabilir[25].

4.1.7 Porozite:

Termal bariyer kaplama içerisinde görülen boşluklu yapı, kaplamanın yapışma direnci ve termal iletkenlik gibi çok önemli özelliklerini etkiler. Seramik yalıtım katmanı içerisinde 0,1%-15% arasında değişen boşluk miktarı görülebilir[3]. Boşluklu yapı kaplamanın düşük termal iletkenliği için hayati önem taşır. Ancak boşluk miktarının çok yüksek olması kaplamanın yapışma direncini negatif yönde etkiler. Yapışma direncini ve termal iletkenliği etkileyen ortak sprey parametrelerinin optimizasyonuyla performans ve ömür açısından en uygun kaplama elde edilebilir.

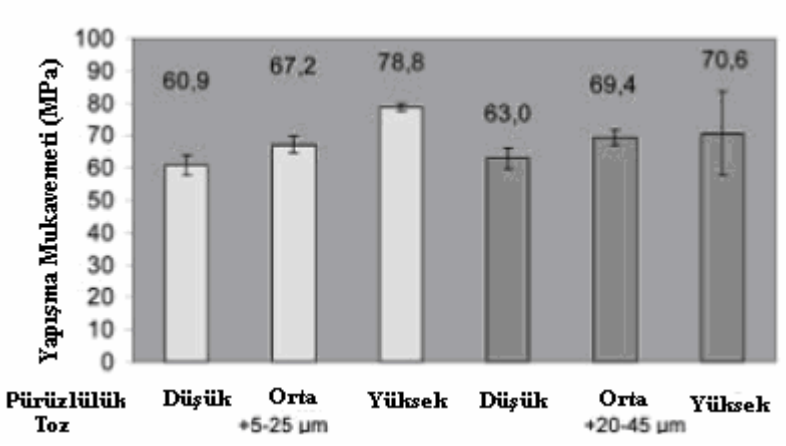
4.2 Termal Bariyer Kaplamaların Yapışma Mukavemetini Etkileyen Parametreler

Termal bariyer kaplamaların birincil amacı çalışma ortam sıcaklığının taban malzeme üzerine etkisini düşürerek taban malzemenin daha yüksek sıcaklıklarda çalışmasını sağlamak ve verimini arttırmaktır. Kaplama içerisinde yatay yönde boşluk ve mikro çatlak varlığı ısıl iletkenliği düşürür. Düşey mikro çatlak sayısının fazlalığı ve yapı içerisindeki boşluk sayısının çok azlığı termal bariyer kaplamalarda istenen özelliklerden değildir. Her ne kadar az boşluk miktarı yapışma direnci açısından ve dolaylı yoldan termal çevrim sayısı üzerine artı nitelikte bir etki yaratsa da termal iletkenliğin artması kaplama sisteminin birincil amacına aykırıdır. Ancak termal iletkenliğinin düşük olmasının yanı sıra bir kaplamanın yapışma direncinin de yüksek olması beklenir. Yüzey pürüzlülüğü, toz boyutu, toz besleme değeri, taban malzeme sıcaklığı ve sprey mesafesi kaplamanın yapışma mukavemetini birinci dereceden etkileyen parametrelerdir.

4.2.1 Yüzey pürüzlülüğü

Yapışma direncini etkileyen en önemli faktör yüzey pürüzlülüğüdür. Yüzeye çarpan eriyikler bu boşluklar arasını doldurarak taban malzemeyle kenetlenir. Yüzey pürüzlülüğü arttıkça yapışma mukavemetinin de belirli bir oranda arttığı gözlenmiştir (Şekil 4.4)[36]. Ancak yüzey pürüzlülüğünü aşırı miktarda arttırmak yapışma mukavemeti açısından üstün özellikler gösteren bir kaplama elde edileceği anlamına gelmez. Yapışma mukavemeti belli bir pürüzlülük değerine kadar artar ve sonra yeniden düşmeye başlar[37]. Artan yüzey pürüzlülüğüne bağlı olarak artan basma kuvvetleri etkisiyle kaplamanın tokluğu da artar. Fakat sprey işlemi sırasında sıcaklık

ve basınç gibi fiziksel büyüklükler kaplamada kalıntı gerilimini arttırır ve kaplamanın tokluğunun azaldığı gözlenir[25]



Şekil 4.4 Yapışma direnci yüzey pürüzlülüğü grafiği[36]

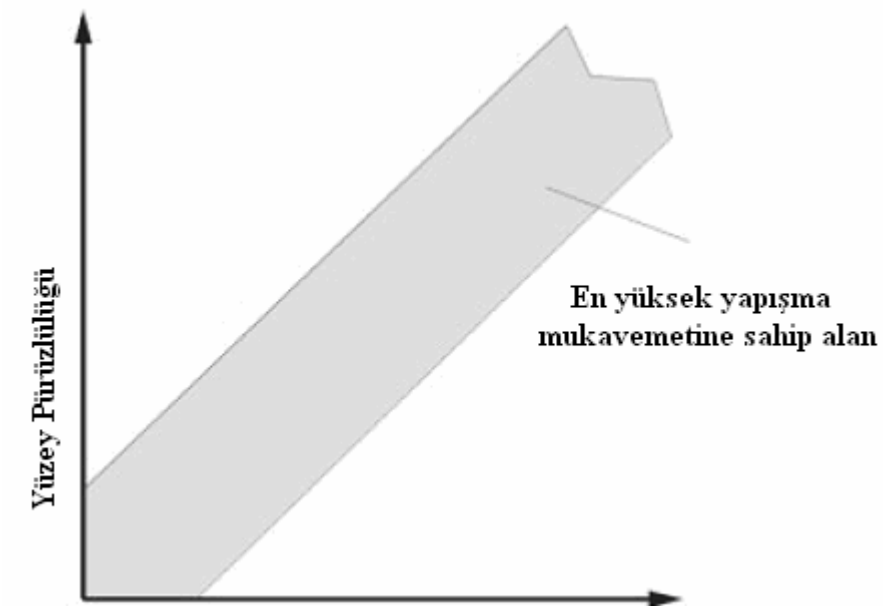
4.2.2 Toz boyutu:

Termal bariyer kaplamaların yapışma direnci değeri üzerine etkin olan bir diğer parametrenin toz boyutu olduğu gözlenmiştir. Sprey işlemi sırasında, kaplama içerisinde oluşabilecek oksit yapılar kaplamanın faz kompozisyonunu, mikro yapısını, mekanik özelliklerini ve performansını etkiler. Kaplama içerisinde ve ara yüzeylerde oluşan bu oksitler gevrek yapıda oldukları ve farklı termal genleşme katsayılarına sahip oldukları için kaplama içerisinde, kalıntı gerilmelere bağlı olarak oluşabilecek kırılma, çatlama veya ayrılma sorunları görülebilir[38]. Kaplama malzemesi olarak kullanılacak toz boyutu malzemenin oksitlenme oranı üzerine etkilidir. Küçük toz boyutuna sahip malzemeler sprey işlemi esnasında büyük boyutlu malzemelere oranla daha çok oksitlenirler. Küçük boyutlarda tozlarla oluşturulmuş kaplamalarda partiküllerin havada kaldığı sürece maruz kaldığı oksidasyon daha baskındır ve toz boyutu küçüldükçe oksidasyon üstel olarak artar. Büyük toz boyutuna sahip kaplamalar için yüzeye çarptıktan sonraki oksidasyon ön plana çıkar. Toz boyutu arttıkça kaplamanın yapışma mukavemeti artmaktadır[38]. Ampirik bir formül kaplama içerisindeki kütlece oksijen miktarını şöyle verir:

$$O_p = 1{,}44 \times 10^5 / d^{3,4} \quad \textbf{(4.1)}$$

Formülde O_p kütlece oksijen miktarı ve d toz boyutudur.

Toz boyutu yüzey pürüzlülüğü ile birlikte ele alındığında, her toz boyutu için belli bir optimum yüzey pürüzlülüğü değeri olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.5).

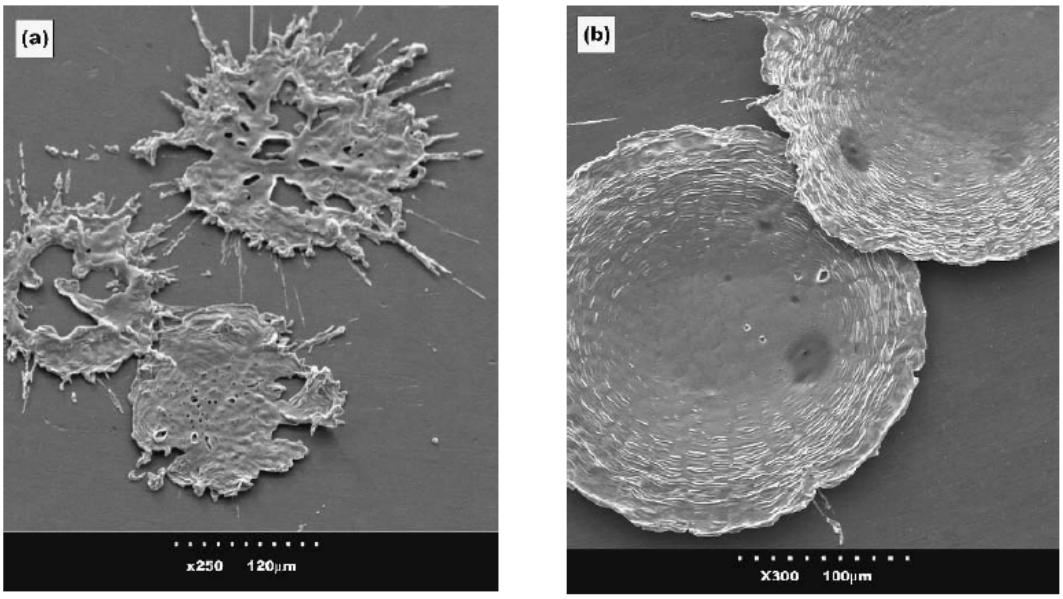


Şekil 4.5 Toz boyutu ve yüzey pürüzlülüğü optimizasyonu[36]

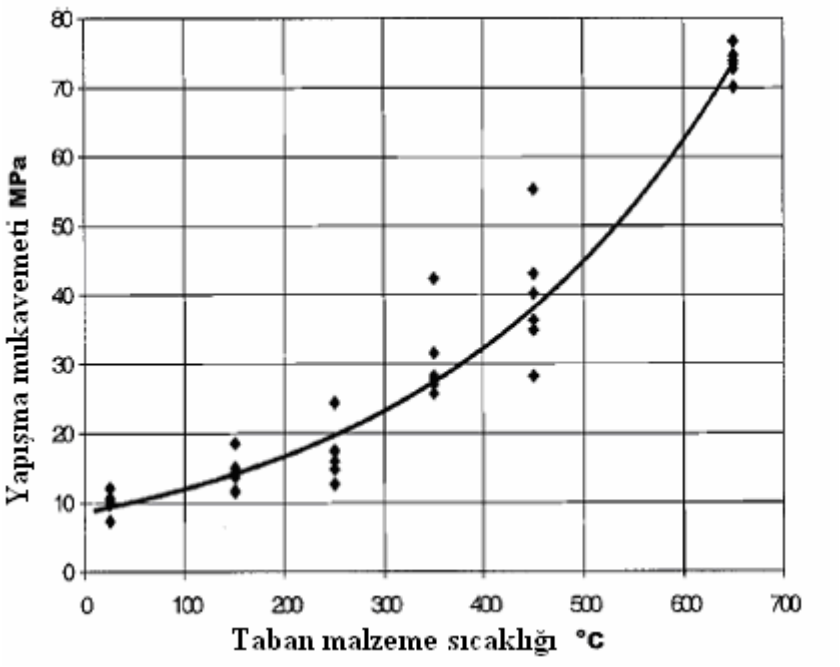
4.2.3 Taban malzeme sıcaklığı

Yapışma direncini etkileyen önemli bir diğer faktör taban malzeme sıcaklığıdır. Termal sprey işlemi sırasında taban malzeme sıcaklığını değiştirmek yüzeye çarpan eriyik damlaların aldığı şekli de değiştirir. Pershin tarafından yapılan bir araştırmaya göre, 100^0C altında sıcaklığa sahip bir yüzeye çarpan eriyik damlacıkların genellikle düzensiz ve yuvarlak bir şekilden uzak olarak katılaştıkları ancak 150 ^{0}C üzerinde sıcaklığa sahip bir taban üzerine düşen damlaların ise oldukça düzenli hatta kusursuz daireler şeklinde katılaştığı gözlenmiştir[39]. Şekil 4.6 290 ve 400 ^{0}C' de eriyik katılaşmalarını göstermektedir. Eriyik damlacıklarının morfolojisi kaplama yapışma direnci üzerinde oldukça etkilidir. Düzgün dairesel kaplamaların yapışma oranlarının daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Taban malzeme sıcaklığının artması yüzeyin ıslanabilirliğini arttırdığı gibi, katılaşmayı geciktirir ve böylece yüzey üzerindeki pürüzlerin arasına eriyik damlalarının nüfuz etmesini kolaylaştırır[40]. YSZ tozu eriyiklerinin düzgün daireler oluşturabilmesi için gerekli taban malzeme sıcaklığının ortalama 150-200 ^{0}C civarında olduğu gözlenmiştir. Bu sıcaklık değeri üzerinde taban malzeme üzerine uygulanan YSZ kaplamaların yapışma direncinin arttığı gözlenmiştir[41]. Eriyik damlalarının düzgün daireler şeklinde katılaşması kaplama içerisinde oluşan boşlu miktarını azaltır. Boşluk miktarının azalmasıyla daha sıkı kaplamalar elde edilir. Dairesel şekiller taban malzeme ile daha geniş bir alanda kontak kurarak yüzey üzerine yayılır. Yine taban malzeme sıcaklığının artmasıyla

adhezyon kuvveti kohezyon kuvvetinde daha büyük bir hale gelir. Eriyiklerin katılaşma süreleri uzar ve böylece yüzey pürüzlerini doldurma olasılıkları da artmış olur[25]. Şekil 4.7 artan taban malzeme sıcaklığının yapışma mukavemeti üzerine etkisini göstermektedir.



Şekil4.6 Paslanmaz çelik üzerine çarpan nikel eriyiklerinin taban malzeme üzerindeki formu a)290^{0}C b) 400^{0}C.[39]



Şekil 4.7 Paslanmaz çelik üzerine uygulanan nikel kaplamanın taban malzeme sıcaklığına göre yapışma direnç değerleri[39].

Termal sprey kaplamalarının mikro yapısında genellikle üç çeşit çatlak görülür. Kaplama yüzeyine dik yönde uzanan ve kaplamanın en azından yarısına yayılan

çatlaklar(segmentation cracks), bu dik yönlü çatlaklardan dallanarak büyüyen kaplamaya paralel olarak uzanan çatlaklar (branching cracks) ve katmanlar arası kaplamaya paralel yönde uzanan çatlaklar(delamination cracks). Taban malzeme sıcaklığının yüksek olduğu durumlarda kaplama içerisinde dikey yönlü çatlak yoğunluğunun oldukça yüksek olduğu gözlenir. Ancak düşük sıcaklıklarda, eriyik damlaları ile taban malzeme arasında tam bir kontak kurulamadığından kaplama içerisinde boşlukların ve düşey yönlü çatlak oranlarının daha fazla olduğu gözlenir. Yatay yönlü çatlaklar, eriyik damlaları arasındaki iletişimi keserek ve kaplama içerisindeki gerilme değerlerini azaltarak dik yönlü çatlaklarının oluşmasını ve ilerlemesini engeller. Yatay yönlü çatlakların oluşmasıyla kaplamanın termal yalıtkanlığı yükselir ancak oluşan boşlukların etkisiyle de yapışma mukavemetinin azaldığı söylenebilir.

4.2.4 Sprey mesafesi:

Sprey mesafesi arttıkça kaplama içerisindeki boşluk miktarı artar. Boşluk miktarının artması da kaplamanın yapışma değerlerini düşüren bir özelliktir. Sprey mesafesi arttıkça kaplama içerisindeki yatay yönlü çatlakların oranının arttığı gözlenir. Bir çalışmada; 90 mm sprey mesafesine sahip bir kaplama içerisindeki düşey yönlü çatlaklarının yoğunluğu 1,98 mm^{-1} olarak bulunurken, 70 mm sprey mesafesinde aynı parametrelerle yapılan bir kaplamada düşey çatlak yoğunluğu 3,65 mm^{-1} olarak bulunmuştur[42].

HVOF sistemi için sprey mesafesinin ters bir etkisi vardır. Sistemdeki yakıt gazları atmosfer içerisinde oksitlenmeyi arttırır. Taban malzeme yeterince yakın mesafedeyse oksitlenmiş tozlar kaplama içerisinde yer alır. Ayrıca yine artan sprey mesafesi ile taban malzeme üzerindeki sıcaklığa bağımlı gerilmeler azaldığı görülür[43].

4.2.5 Toz besleme değeri:

Toz besleme değerinin değişmesi de kaplama içerisindeki mikro çatlak yoğunluğunu değiştirir. Yüksek toz besleme değerlerindeki kaplamaların içerisindeki boşluk ve mikro çatlak yoğunluğu düşük toz besleme değerlerindeki yoğunluğa göre daha azdır. Ancak çok yüksek toz besleme değerlerine çıkıldığında tüm toz partiküllerinin eriyememesinden dolayı kaplama içerisindeki boşluk ve mikro çatlak yoğunluğunun

arttığı gözlenmiştir. Mikro çatlak yoğunluğunun değişmesi kaplamanın yapışma direncini etkiler[42].

4.3 Termal Bariyer Kaplamaların Mekanik Özelliklerini Etkileyen Oluşumlar

4.3.1 TGO oluşumu

Termal bariyer kaplama sistemi içerisinde metalik bağlanma katmanı ve seramik yalıtım katmanı arasında üçüncü bir katman bulunur. Bu katmana TGO (Thermally Grown Oxide) adı verilir. Bağlanma tabakasının oksitlenmesi kaplamanın taban malzemeye yapışma kabiliyetini azaltır. Oksitlenme genelde seramik katman kaplanamaya başladığı zaman oluşmaya başlar. YSZ katmanı yüksek sıcaklıklarda oksijen iyonlarını rahatlıkla iletmeye başlar. Böylece kaplama esnasında ve kullanım sırasında bağlanma katmanı ve yalıtım katmanı arasında TGO büyümeye başlar. TGO katmanı diğer katmanlara oranla çok daha ince olsa da, bağlanma katmanıyla gösterdiği yüksek termal genleşme katsayısı uyumsuzluğundan dolayı kaplama içerisinde gerilme oluşumunu tetikler[44].

TGO katmanı Al_2O_3 içerir. Kullanım süresince bağlanma tabakası içerisinde alüminyum miktarı düşer. Böylece ilerleyen zamanlarda TGO yapısı içerisinde spinel oluşumları da gözlenir[3].

TGO katmanında oluşan gerilmeler yüksek yoğunluklu metalden düşük yoğunluklu oksit forma geçiş yaparken oluşan hacim kısıtlamalarından ileri gelir. Bağlanma tabakası ile termal genleşme farklılığı da kalıntı gerilmeleri oluşmasında önemli rol oynar. TGO içerisinde gerilim oluşturan bir başka sebep ise yarı kararlı θ Al_2O_3 fazından kararlı $\alpha-Al_2O_3$ fazına geçişte görülen hacim artışı olarak sayılabilir[45].

Yapı içerisindeki bu gerilmeler özellikle oksitleme özelliği fazla, yüksek sıcaklıklardaki kullanım koşullarında ortaya çıkar. Bu koşullarda TGO katmanın kalınlaşması ve artan gerilmelerle TBK sisteminde kırılmalar ve ayrılmalar gözlenir. Bu şekilde ayrılmalar TGO katmanı ile seramik tabaka ara yüzeyinde ancak seramik katman içerisinde görülür.

Her ne kadar TGO nun kalınlaşması kaplamanın ömrü açısında olumsuz sonuçlar doğursa da TGO nun kaplama içerisindeki rolü çok önemlidir. Seramik yalıtım katmanını metalik katmana bağlamak ve bağlanma tabakasının oksitlenmesini önlemek gibi iki büyük görevi vardır. Bağlanma tabakası üzerinde oluşan ince

alüminyum oksit film yüksek oksitlenme direnci gösterir. Ancak TGO katmanının 6-7 μm kalınlığa ulaşması genellikle kaplama sisteminin bozulması ile sonuçlanır[3].

4.3.2 Kalıntı gerilmeleri

Termal sprey işlemleri sırasında değişik mekanizmalara bağlı olarak kaplama katmanları ve taban malzeme içerisinde çeşitli kalıntı gerilmeleri görülmektedir. Taban malzemenin ön işlemlere tabi tutulması, eriyik haldeki partiküllerin katılaşması, sıcaklık değişimlerine bağlı olarak faz dönüşümlerinin oluşması, kaplama ve taban malzeme arasındaki ısı alışverişleri, yüzeye çarpan partiküllerin yarattığı plastik deformasyon gibi bir çok sebep kalıntı gerilmelerinin oluşum mekanizmaları arasında gösterilebilir[46,47]. Bu sebepler termal etkiler ve mekanik etkiler gibi iki ana madde altında toplanabilir. HVOF sisteminde yüzeye çok yüksek hızlarda çarpan partiküller taban malzeme üzerinde deformasyon oluştururlar. Çarpan her partikül malzemenin kristal yapısına bağlı olarak bir gerilim alanı yaratır. Termal etkiler yerel ve genel sıcaklık değişimleri üzerine ortaya çıkar. İşlem sırasında 3000^0C civarında olan partikül sıcaklığı, yüzeye çarptıktan sonra 500 ^{0}C ye kadar düşebilir. Bu sıcaklık değişimi sonucunda her partikül tabakasında çekme gerilmesi şeklinde su verme gerilmeleri oluşur. Şekil 4.8 su verme gerilmelerini göstermektedir. Bu gerilmeler mikro çatlak oluşumları ve taban malzemeden ayrılmalar şeklinde hafifler[25].

Su verme gerilmesi => $\sigma_q = E_c \, x \, \varepsilon$ **(4.2)**

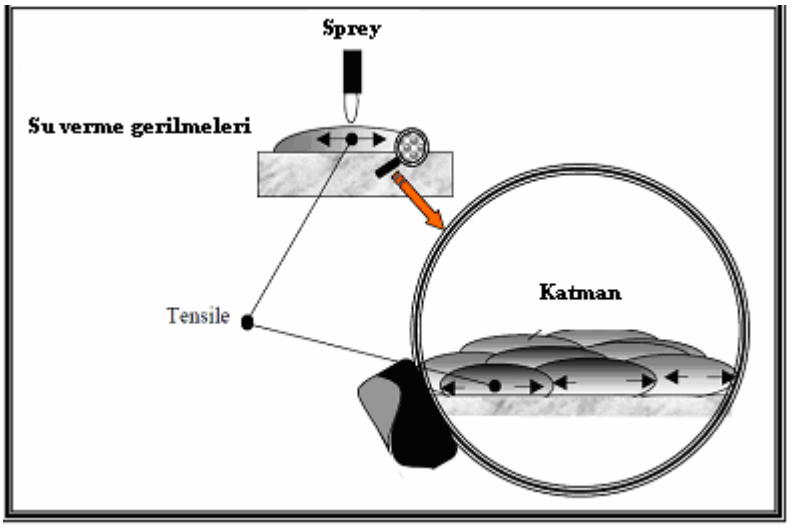
Termal Genleşme => $\varepsilon = \Delta L/L = \alpha_c x \, \Delta T$ **(4.3)**

Su verme gerilmesi => $\sigma_q = \alpha_c x \, (T_L - T_C) \, x \, E_c$ **(4.4)**

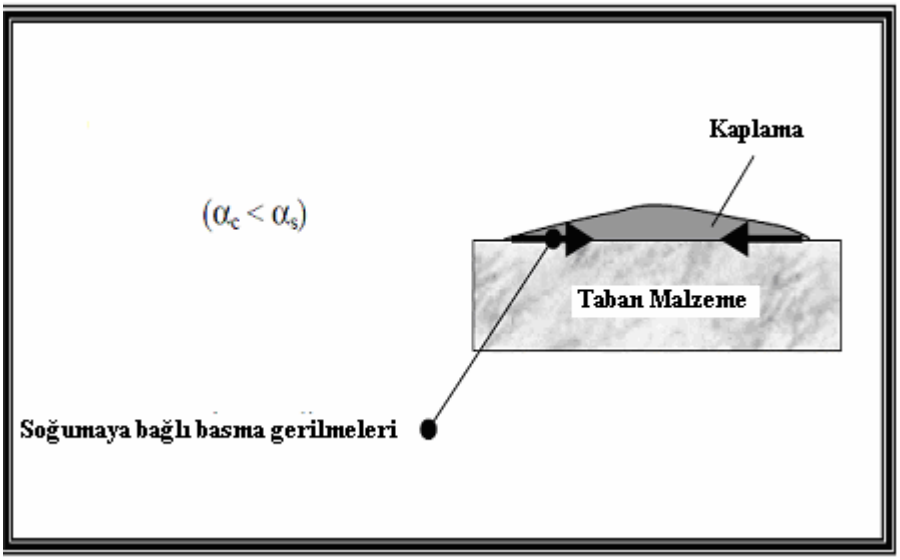
Denklemde E kaplamanın elastik modülü, T_L her bir kaplama katmanını sıcaklığı, T_S taban malzemenin çarpma anındaki sıcaklığı ve α_c kaplamanın termal genleşme katsayısıdır.

Kaplama işlemi bittikten sonra, kaplama içerisinde taban malzemenin ve kaplama malzemesinin termal genleşme katsayısına bağlı olarak gelişen soğuma gerilmeleri ortaya çıkar. Soğuma gerilmelerinin çekme veya basma şeklinde olması tamamen termal genleşme katsayıları arasındaki farka bağlıdır. Eğer kaplamanın termal genleşme katsayısı taban malzemeninkinden büyükse soğuma esnasında kaplama daha çok kısalır. Bu durumda sistem içerisinde çekme gerilmeleri gözlenir. Kaplama ve taban malzeme aynı termal genleşme katsayısına sahipse teorik olarak soğuma

gerilmelerinin oluşmadığı söylenebilir. Ancak kaplama içerisinde su verme gerilmeleri sebebiyle hala kalıntı gerilimi mevcuttur. Eğer taban malzemenin termal genleşme katsayısı kaplamanınkinden büyükse kalıntı gerilmeleri basma veya çekme gerilmeleri şeklinde ortaya çıkar. Bu durumda kaplama işlemi sırasında ortaya çıkan su verme gerilmelerinin büyüklüğü kaplama içerisindeki kalıntı gerilmelerinin büyüklüğünün belirler. Çekme gerilmesi şeklindeki su verme gerilmelerinin değeri soğuma gerilmelerinden büyükse net kuvvet pozitif olduğundan kaplama içerisinde çekme gerilmeleri görülür. Tersi durumda ise net kuvvet negatiftir ve basma gerilmesi görülür (Şekil 4.9)[25].



Şekil 4.8 Su verme gerilmeleri[25]



Şekil 4.9 Soğuma gerilmesi[25]

Kalıntı gerilmelerinin artması kaplamanın taban malzemeden ayrılmasına, mikro çatlak oluşumuna veya mevcut mikro çatlakları ilerleterek kaplamanın kırılmasına ve dökülmesine yol açabilir. Kaplama içerisinde oluşan kalıntı gerilmelerinin önüne geçmek mümkün değildir. Sprey parametrelerinin optimizasyonuyla oluşabilecek kalıntı gerilme seviyesi minimumda tutularak kaplamanın ömrü uzatılabilir.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. HVOF Termal Sprey Sistemi

Bu çalışmada kaplamalar DJF 2700 HVOF termal sprey sistemi kullanılarak üretilmiştir. Sistem 2700 DJHE tabanca, DJF akış kontrol ünitesi, 9 MPE-DJ toz besleme ünitesi, DJFEW su algılama kutusu ve Climet HE-RC 03F termal sprey soğutucu ve Accuraspray g-3 görüntüleme ve kontrol birimlerinden oluşmaktadır.

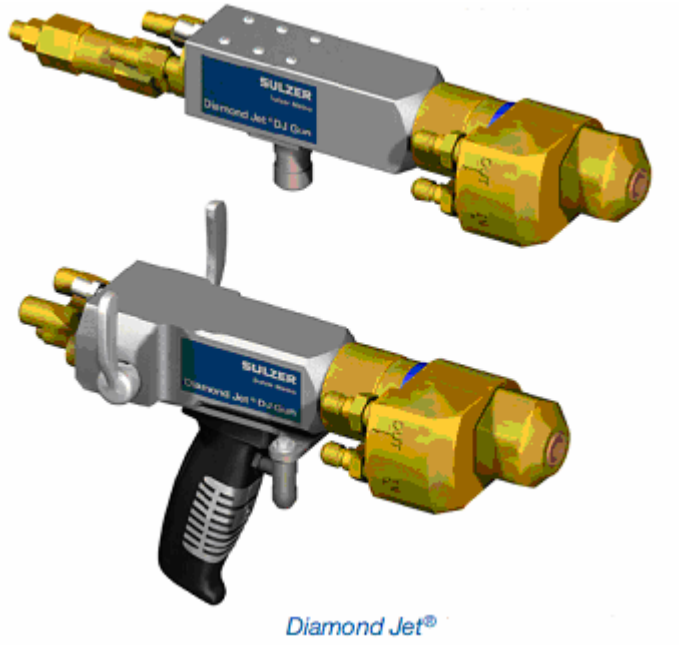
5.1.1. 2700 DJHE HVOF tabancası:

Sistemde kullanılan bu tabancayla oldukça geniş bir yelpazede tozlarla kaplama yapılabilir. Metaller, alaşımlar ve süper alaşımlar ile karbür tozları ile kaplanacak yüzey üzerinde yoğun, düşük oksijen içeren ve yüksek mikro sertliğe sahip kaplamalar üretilebilir. Sistemde kullanılan tabancanın namlusu su ile soğutulmakta ve daha yüksek hızların ortaya çıkması sağlanmaktadır[48]. Artan hız parçacık ve taban malzeme kenetlenmesini arttırmaktadır.

DJ tabancalarının çalışma prensibi, oksijen, yakıt gazı ve hava kullanılarak yüksek basınçlı bir alevin oluşturulması ve bu aleve içeriden toz halindeki sprey malzemesinin beslenip, malzemenin muntazam bir şekilde ısıtılması esasına dayanır. Gaz hızı, genişleyip daralan bir nozülde arttırılır ve süpersonik hızlara çıkılması sağlanır. Her bir partikül kaplanacak yüzeye çarptığında yüzeyi plastik deformasyona uğratır ve kaplamanın yüzeye yapışmasını sağlar.

DJ tabancaları farklı yakıt gazlarıyla çalışabilir. Deneylerde kullanılan tabanca propan gazıyla çalışmaktadır. Bunun dışında metan, etilen ve propilen gazları ile hidrojen gazı yakıt gazı olarak kullanılabilir. Bu tabancayla yapılan kaplamaların başlıca özellikleri; yüksek aşınma direncine ve diğer termal sprey yöntemleriyle üretilen kaplamalara göre daha yüksek mikro sertliğe sahip olmaları, taban malzemeye yapışma dayanımlarının çok yüksek olması, yüksek yoğunluklu düşük boşluklu yapılar üretilebilmesi, kaplama içerisinde kalıntı gerilmelerin minimum düzeyde kalması , düşük hızlı termal sprey sistemlerine kıyasla daha düşük empürite ve oksit barındırmasıdır[48]. Ayrıca DJ tabancaları diğer HVOF

tabancalarına göre gaz kullanımında daha ekonomiktir ve su soğutmalı olmaları sayesinde daha yüksek hızlara çıkıp kaplamanın yapışma direncini ve kalitesini arttırırlar. Şekil 5.1 DJ tabancalarını göstermektedir.



Şekil 5.1 DJ HVOF tabancaları[48]

5.1.2. DJF gaz akışı kontrol ünitesi

Oldukça hassas bir cihaz olan gaz akışı kontrol ünitesi yakıt gazının, oksijenin ve havanın akışını göstermekle ve kontrol etmekle yükümlüdür. Cihaz, üzerinde gazların ve havanın akış değerlerinin gözlenip, gerekli durumlarda arttırmak ya da azaltmak için müdahalede bulunulabilecek bir şekilde düzenlenmiştir. Kullanımı oldukça kolaydır ve tüm gazların akışını aynı düzenekten kontrol ederek sistemin daha güvenli çalışmasını ve operasyonun daha hızlı yürümesine katkıda bulunur[49]. Şekil 5.2 DJF gaz akış kontrol ünitesini göstermektedir.

5.1.3. 9 MPE-DJ toz besleme ünitesi

Sistemde kullanılan toz besleme ünitesi kullanım kolaylığı, yüksek hassasiyeti ve tekrarlanabilirliğe olanak sağlaması ile öne çıkmaktadır. Bilgisayar kontrollü olan ünite bu sayede kapalı döngü işlem yapabilme yeteneği ile kesin ve kusursuz toz besleme işlemi yapabilmektedir. Kullanıcı tarafından programlanabilen cihaz tekrarlanabilir besleme değerleri ve özel uygulamalar için kesin değerlerin

uygulanabilmesine imkan tanımaktadır[50]. Şekil 5.3 ‘te toz besleme ünitesi görülmektedir.

Cihaz farklı büyüklerde , farklı yoğunluklarda veya farklı morfolojilerde tozların kullanımı için uygundur. Böylece oldukça geniş aralıkta toz besleme değerlerini kaplama malzemesinin boyutundan ya da çeşitli fiziksel özelliklerinden bağımsız şekilde uygulayabilir. Sistemde taşıyıcı gaz olarak azot gazı kullanılmaktadır.Azot gazının debisi kullanılacak toza göre elle ayarlanmaktadır. Cihaz 2-200 µm toz boyutu aralığında dakikada 5-300 gr toz beslemesi sağlayabilmek üzere tasarlanmıştır[50].



Şekil 5.2 DJF Gaz akış kontrol ünitesi



Şekil 5.3 Toz besleme ünitesi



Şekil 5.4 DJFEW su algılama kutusu

5.1.4. DJFEW su algılama kutusu

Otomatik olmayan HVOF sistemlerinde, su soğutmalı tabancalar için dizayn edilmiş bir ara yüz ünitesidir. Gaz akışı kontrol ünitesi ve soğutma suyu kaynağı ile tümleşik olarak çalışır. Görevi soğutma suyunun dolaşımını gösterir ve suyun basıncı belli bir değerin altına düştüğünde sisteme giden yakıt gazı iletimini durdurur[51]. Su algılama kutusu şekil 5.4 te gösterilmiştir.

5.1.5. Climet HE-RC 03F termal sprey soğutucu ünitesi

Climet HE soğutucu ünitesi ve Climet RC soğutucu su kaynağı üniteleri birlikte çalışarak sistemi tabancayı soğutmak için gerekli suyu sağlarlar (Şekil 5.5). Sistem tabanca soğutma sırasında deiyonize su kullanmaktadır. Tabanca soğutma suyu devresi kapalı bir devredir ve üniteye geri dönen su soğutulup, içerisindeki filtre yardımıyla kirlilikten arındırılıp, tankta yeniden depolanır ve tabancaya geri gönderilir. Yüksek sıcaklıklarda çalışılması gerektiğinde oksijen ve soğutma suyu içerisinde çözülmüş başka safsızlıklar tabancanın elektrot ve nozülü üzerinde iletkenliği düşüren çeşitli problemler ortaya çıkarabilir[52]. Ünite bu safsızlıkları

soğutma suyundan uzaklaştırarak hem tabancanın ömrü hem de güvenli ve kolay işletim sağlamaktadır[52].



Şekil 5.5 Termal sprey soğutucu ünitesi

5.1.6. Accuraspray g-3 görüntüleme ve kontrol birimi

Accuraspray g-3 sistemi termal sprey işlemi sırasında görüntüleme ve kontrol amacıyla kullanılmaktadır. Kaplama tozlarının uçuş esnasındaki hızları ve sıcaklıkları görüntülenerek kaplama işlemi tam olarak kontrol altında tutulabilmektedir[53].

5.2. Deney Planı

Yapılan çalışmada HVOF termal sprey kaplama yöntemiyle seçilen üç proses parametresi üç seviyede Taguchi deney tasarımı tekniği kullanılarak bir dizi bağlanma katmanı kaplaması yapılmış ve bu kaplamaların sertlikleri ve yapışma mukavemetleri ölçülmüştür. Yapışma mukavemeti termal bariyer olarak kullanılacak sistemin en önemli mekanik özelliğidir. Bağlanma tabakası ile taban malzeme ve seramik katman ile bağlanma tabakası arasında belli bir standartta yapışma sağlanması halinde sistemin kalitesi ve kullanım ömrü istenilen seviyelere çıkarılabilir. Seramik tabakanın veya bağlanma katmanının taban malzemeden ayrılması sistemin artık kullanılamaması demektir. Çalışmada incelenmiş olan bir diğer mekanik özellik ise kaplamanın plastik deformasyona direncinin bir ölçüsü olan sertlik değerleridir. Ayrıca Accuraspray cihazı ile kaplama esnasında havadaki tozların sıcaklık ve hız ölçümleri yapılmış, deney parametrelerinin bu değerler

üzerine etkisi irdelenmiş ve yapılan mekanik özellik ölçümlerinin açıklanmasında Accuraspray ölçüm sonuçları kullanılmıştır.

Taguchi deneysel tasarım metodunda elde edilen deney sonuçları değerlendirilirken sinyal/gürültü (S/N) oranlaması ve ANOVA yani varyans analizi yöntemiyle işlem üzerine etki eden parametrelerin önem dereceleri ve sonuçların istatiski olarak anlamlı olup olmadığı belirlenebilir. Taguchi deneysel tasarım metodunu uygulamak için önce incelenecek parametrelerin ve bu parametrelerin seviyelerinin belirlenmesi gerekmektedir. İncelenecek sistem üzerinde parametrelerin etkileşimlerinin etkili olup olmadığına karar verilmeli ve etkileşimler gerekiyorsa tasarıma eklenmelidir. Bu nedenle özellikle Taguchi deney tasarımlarında tasarımı yapan uzmanların deney parametrelerinin ve seviyelerinin seçiminde çok dikkatli olmaları gerekmektedir. Daha sonra en uygun tasarımın seçimi ve seçilen parametrelerin uygun deney düzenindeki kolonlarla eşlenmesi gerekmektedir. Süreç deneylerin önceden belirlenen şekilde yapılması, deney sonuçlarının analizi ve doğrulama deneylerinin yapılması şeklinde devam etmektedir.

5.2.1. Deney parametreleri

Yapılan çalışma termal sprey kaplamaların bağlanma katmanı üzerine bir çalışmadır. Bağlanma katmanın sertliği ve yapışma mukavemeti değerlerine, seçilen parametrelerin ve bu parametrelerinin değişik seviyelerinin etkisi incelenmiştir. Seçilen parametreler üç değişik seviyede ele alınmış ve deneyler buna uygun olarak yapılmıştır. Taban malzeme sıcaklığı, taban malzeme yüzey pürüzlülüğü ve sprey mesafesi deney parametreleri olarak seçilmiştir.

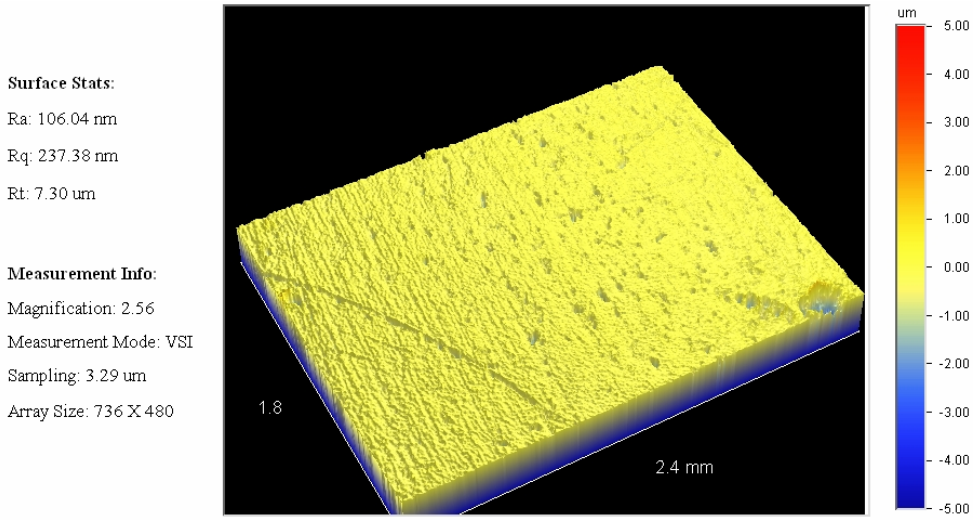
5.2.2. Taban malzeme sıcaklığı

Taban malzeme sıcaklığının artması kaplama sırasında taban malzemeye çarpan eriyik haldeki tozların yüzeyde yayılmasını ve aldıkları şekli değiştirir. Düzgün ve tam dairesel olarak yayılan tozların oluşturduğu kaplama katmanlarının yapışma mukavemetinin arttığı gözlenmiştir. Yine taban malzeme sıcaklığı arttıkça kaplama sertliğinin arttığı gözlenmektedir [40-41]. Taban malzeme sıcaklığı için seçilen seviyeler oda sıcaklığı, 167,5 ^{0}C ve 300 ^{0}C' dir. Seviyeler belirlenirken mümkün olabilecek en geniş aralıklar seçilmeye çalışılmıştır. Taban malzeme sıcaklığını yükseltmek ve ayarlamak için Heraeus Thermicon fırını kullanılmıştır.

5.2.3. Taban malzeme yüzey pürüzlülüğü

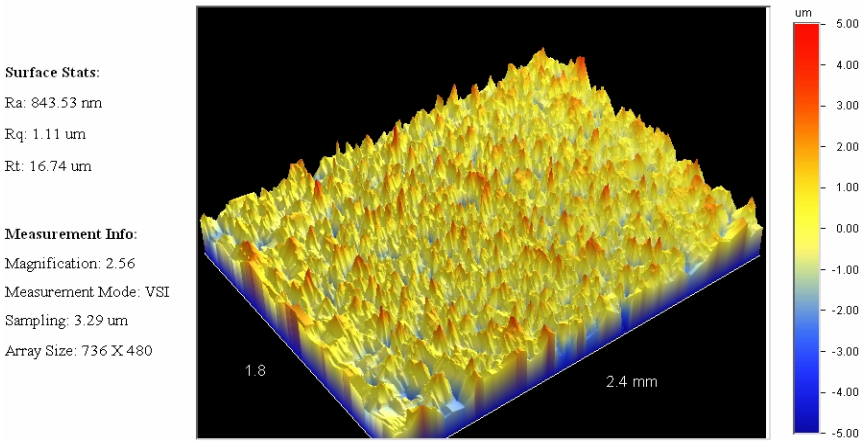
Taban malzeme yüzey pürüzlülüğü, mekanik bir kilitlenmeye dayalı HVOF termal sprey kaplama sisteminde yapışma direncini etkileyen en önemli parametredir. Literatürde taban malzeme yüzey pürüzlülüğü arttıkça yapışma direncinin bir noktaya kadar arttığı daha sonra düştüğü gözlenmiştir [37]. Yüzey pürüzlülüğünün mekanik özellikler üzerine etkisini anlayabilmek için ilk olarak taban malzeme üzerine hiçbir pürüzlendirme işlemi yapılmadan doğrudan kaplama yapılmıştır. Yapılan ölçümlerde 321 paslanmaz çelik numunelerin yüzey pürüzlülüğü 0.1 µm olarak bulunmuştur. İkinci ve üçüncü seviyeler için taban malzemeler kumlama işlemine tabi tutulmuş ve bu işlem için SAYKAR Kumlama (UR-A5-FZ-001) cihazı kullanılmıştır. İkinci seviye yüzey pürüzlülüğü için 2,5 bar basınçta Al_2O_3 kullanılmıştır ve yüzey pürüzlülüğü ölçümleri Wyko optik profilometre ile yapılmıştır. Bu seviye için yüzey pürüzlülüğü ortalama 0,75 µm civarında bulunmuştur. Üçüncü seviye yüzey pürüzlülüğü için yine aynı kumlama sistemi bu kez 5,5 bar basınçta kullanılmış ve yüzey pürüzlülüğü değerleri için ortalama 1,25 µm bulunmuştur

Birinci seviye için yapılan optik profilometre ölçümleri Şekil 5.6 da verilmiştir.

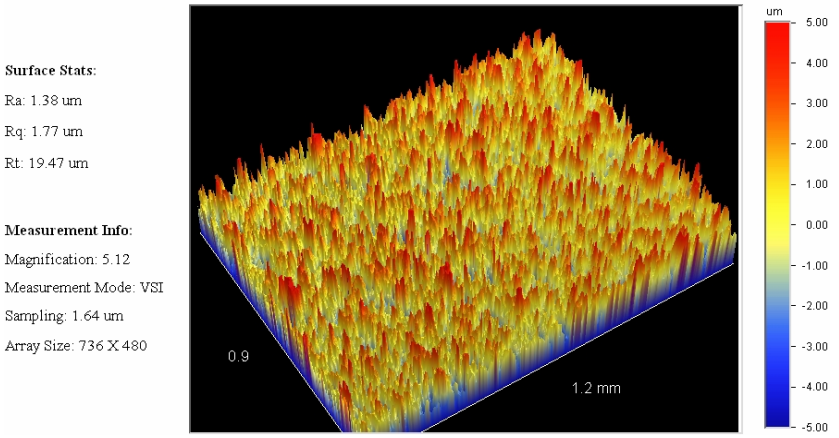


Şekil 5.6 Birinci seviye için yüzey pürüzlülüğü değeri

İkinci seviye ve üçüncü seviye için yüzey pürüzlülüğü değeri şekil 5.7 ve 5.8 de gösterilmiştir.



Şekil 5.7 İkinci seviye için yüzey pürüzlülüğü değeri



Şekil 5.8 Üçüncü seviye için yüzey pürüzlülüğü değeri

5.2.4. Sprey mesafesi

Sprey mesafesindeki değişim kaplama içerisindeki boşluk miktarını değiştireceği için kaplamanın mekanik özellikleri üzerine direk bir etkisi vardır. Sprey mesafesi arttıkça kaplamaların yoğunluğunun azaldığı gözlenmiştir[42]. Yine sprey mesafesinin değişimi kaplama içerisindeki oksit miktarını etkilemektedir. HVOF sisteminde sprey mesafesi çok kısaysa sistemdeki yakıt gazlarının sıcaklığının kaplamanın oksitlenme oranını yükselttiği söylenebilir. Yapışma mukavemeti ve sertlik üzerine oldukça etkili olan bu parametre için seçilen seviyeler literatürde en çok kullanılan 250 mm ve bu uzaklığın 50 mm altı ve üstü değerler olan 200 mm ve 300 mm'dir..

Belirlenen bu parametreler ışığında yapılacak deneyler Taguchi deneysel tasarım metodu ile oluşturulmuş olup 27 deney yapılması gereken bir durumda deney sayısı

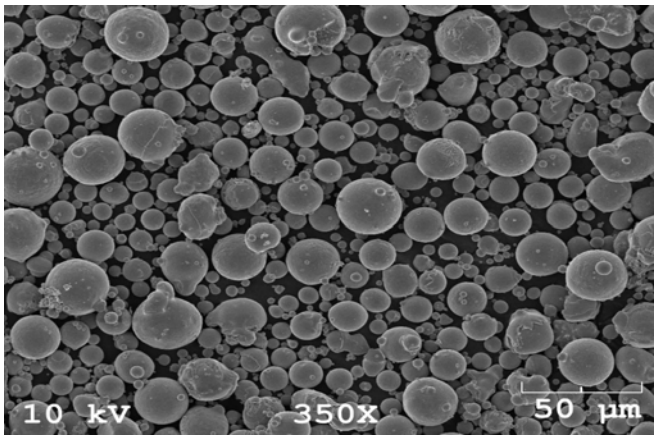
dokuza indirilmiştir. Bu duruma göre oluşturulmuş deney planı çizelge 5.1 de verildiği şekilde oluşturulmuştur.

Çizelge 5.1 Deney Planı

Deney No	Taban Malzeme Sıcaklığı(0C)	Taban Malzeme Yüzey Pürüzlülüğü(μm)	Sprey Mesafesi(mm)
1	25	0,1	200
2	25	0,7	250
3	25	1,25	300
4	167,5	0,1	250
5	167,5	0,7	300
6	167,5	1,25	200
7	300	0,1	300
8	300	0,7	200
9	300	1,25	250

5.3. Deneylerin Yürütülüşü

Yukarıdaki deney planına göre hazırlanacak kaplamalar 25,4 mm çapında 2mm kalınlığında 321 paslanmaz çelik numuneler üzerine hazırlanmıştır. Kaplama için Metco'nun AMDRY 997 kodlu, Ni-23Co-20Cr-8,5Al-4Ta-0,5Y bileşimine sahip, 37 μm'den küçük, küresel tozu kullanılmıştır. Termal bariyer kaplama üretiminde bağlanma katmanı olarak kullanılan, korozyon ve oksitlenme direnci yüksek, ticari bir tozdur (Şekil 5.9).



Şekil 5.9 AMDRY 997 tozunun SEM görüntüsü

Deneyler esnasında toz besleme değeri 75 gram/dakika olarak ayarlanmıştır ve tüm kaplamalarda sabit tutulmuştur. Sistemde kullanılan oksijen, propan, hava ve taşıyıcı gaz azot basınçları ve akış değerleri çizelge 5.2'de verilmiştir.

Çizelge 5.2 Gaz basınçları ve akış değerleri

Basınç(bar)				Akış (litre/dakika)			
Oksijen	Propan	Azot	Hava	Oksijen	Propan	Azot	Hava
10,3	7	5,2	7,2	152	72	35	399

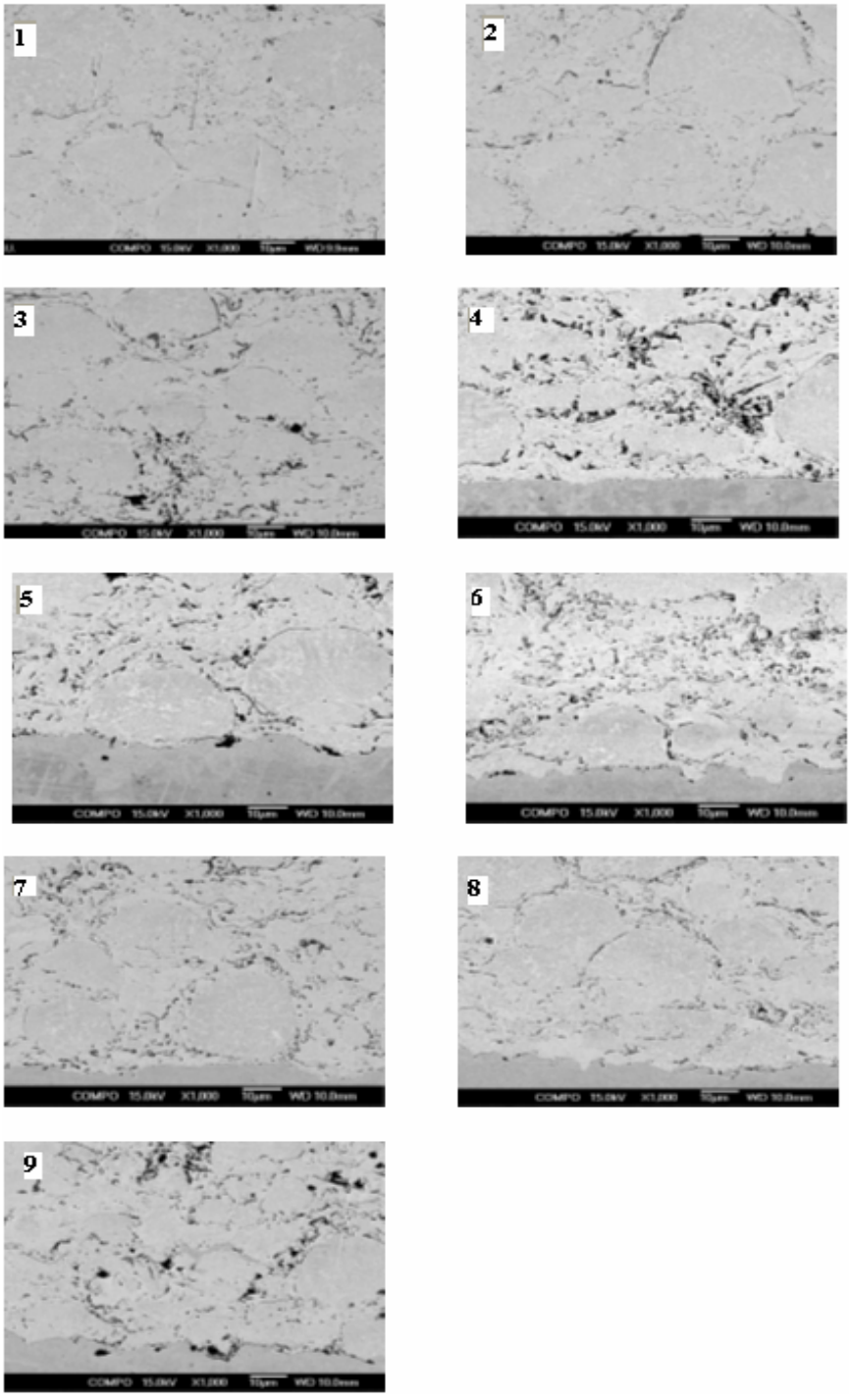
Hazırlanan dokuz setten birer numune, oluşturulan kaplamaların mikro yapı analizleri için önce kesilmiş, daha sonra parlatılmıştır. Kesme işlemi için ATM Brillant hassas kesme cihazı kullanılmıştır. Kesilen her bir numune 120, 240, 320, 600, 800, 1000, 1200, 2500 zımparalarda ve 3μm, 1 μm ve 0,25 μm elmas aşındırıcılarda ve en son silika aşındırıcıda parlatılarak karakterizasyonlar için hazır hale getirilmiştir.

Sertlik deneyleri Leica WMHT MOT mikro sertlik cihazında yapılmıştır. Batıcı uca etkiyen kuvvet 100 gf olarak seçilmiş ve batma süresi 12 saniye olarak alınmıştır.

Yapışma mukavemeti için çekme deneyleri INSTRON 1195 cihazında, çekme hızı olarak 1mm/dk ayarlanarak yapılmıştır.

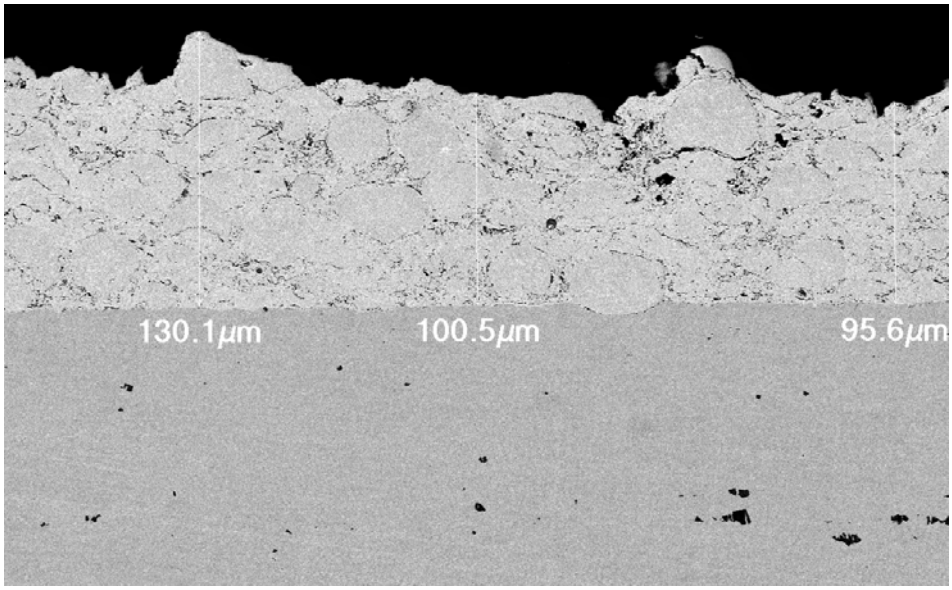
6.SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Hazırlanan tüm numunelerin çekilen fotoğraflarında literatürle uyumlu, boşluksuz ve yoğun kaplamaların oluştuğu gözlenmiştir (Şekil 6.1)



Şekil 6.1 9 numunenin mikro yapı görüntüleri

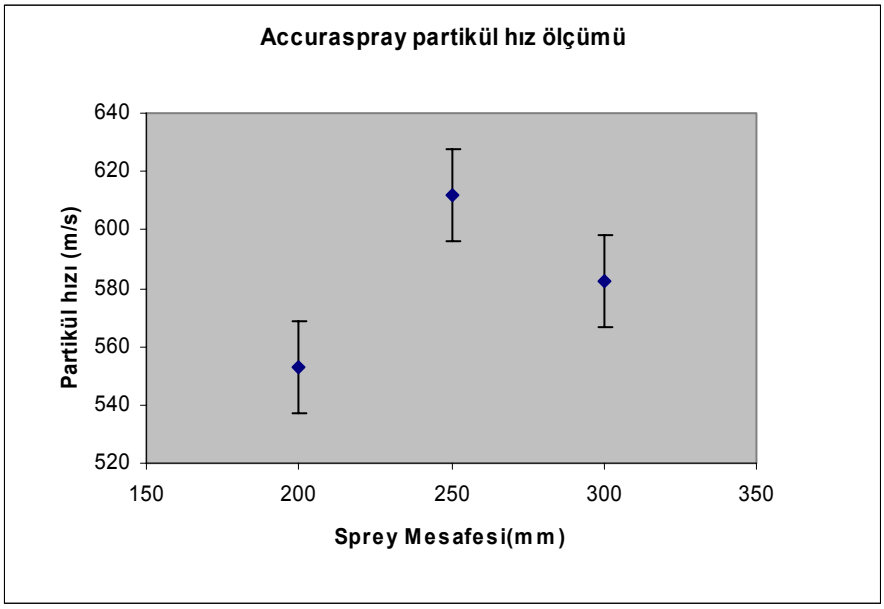
Kaplamalarda herhangi bir sıra dışı durum veya taban malzeme kaplama ara yüzeyinde TGO büyümesi gözlenmemiştir (Şekil 6.1). Kaplamaların ortalama kalınlığı 105-110 μm arasında değişmektedir (Şekil 6.2)



Şekil 6.2 Kaplamaların ortalama kalınlıkları

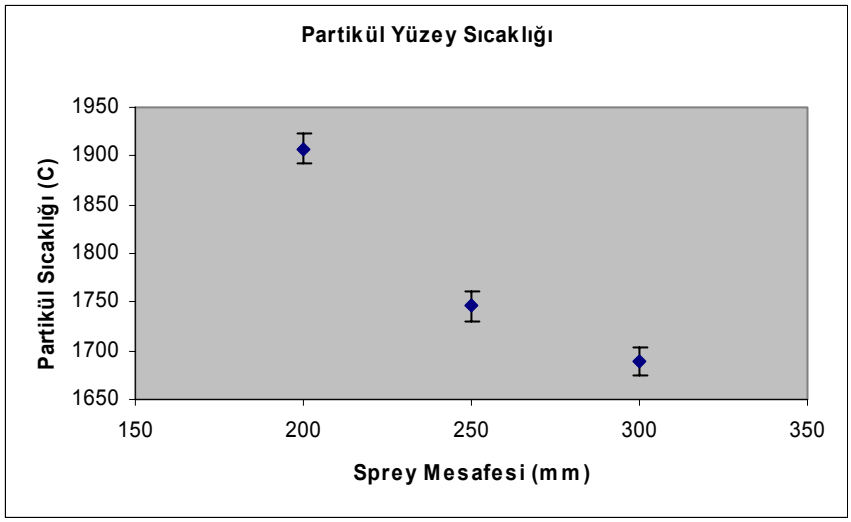
6.1. Accuraspray Ölçümleri

Termal sprey işleminde püskürtülen tozların uçuş sırasındaki özellikleri kaplamanın mekanik özellikleri üzerine oldukça etkidir. Yapılan çalışmada partiküllerin uçuş sırasındaki hızları ve yüzey sıcaklıkları Accuraspray g-3 cihazıyla ölçülmüştür. Sonuçlara bakıldığında, sprey mesafesi arttıkça partikül hızının önce arttığı sonra azaldığı gözlenir. Şekil 6.3 Partikül hızının sprey mesafesine göre değişimini göstermektedir. Alınan ölçümler ışığında ortalama partikül hızı 200 mm'de 552 m/s iken 250 mm sprey mesafesinde 612 m/s'ye çıkmış ve 300 mm'de 582 m/s'ye düşmüştür. Literatürle karşılaştırıldığında bulunan sonuçlar uygun değerlerdir[54-55]. Buradan hareketle partiküllerin ivmelenmesinin nozül içerisinde olup bitmediği, atmosfere çıktıktan sonra da devam ettiği ortaya çıkar.[54]. Partiküller atmosfer içerisine çıktığında süper sonik gaz jeti içerisinde hızlanmaya devam ederler. 250 mm civarında partiküller en yüksek hızlarına ulaşırlar. Bu noktadan sonra gaz jeti soğumaya ve HVOF alevi içerisindeki şok dalgaları sonlanmaya başlar. Böylece partikül hızlanması son bulur ve partikül üzerine etkiyen atmosferik frenleme kuvveti partikülleri yavaşlatmaya başlar[55]. Farklı kaplama tozları, yakıt gazları ve gaz akış değerleri için bu mesafeler değişmektedir.



Şekil6.3 Accuraspray partikül hız ölçüm sonuçları

Partikül yüzey sıcaklığı ölçümlerine göre sprey mesafesi arttıkça partikül sıcaklığının düştüğü gözlenmektedir. Şekil 6.4 partikül sıcaklığının sprey mesafesine göre davranışını göstermektedir.



Şekil6.4. Accurasprey partikül yüzey sıcaklığı ölçümü

Elde edilen sonuçlara göre 200mm seviyesinde partikül sıcaklığı 1907,7 ^{0}C iken 250 mm'de 1746,1 ^{0}C değerine düşmüş ve sprey mesafesi 300mm olduğunda ise 1689,4 ^{0}C olarak ölçülmüştür. Artan sprey mesafesiyle partikülün hava içerisinde kalma süresi artacak ve atmosferin etkisiyle partiküller soğumaya başlayacaktır[55].

6.2. Sertlik Değerleri ve Taguchi Analizi

100 gf'de 12 saniyelik batırma süresiyle yapılan sertlik testlerinde elde edilen sonuçlar çizelge 6.1'de verilmiştir.

Çizelge 6.1 Ortalama sertlik değerleri

Numune No	Ortalama Sertlik	Standart Sapma
1	463,58	37,23
2	438,58	18,53
3	446,3	24,32
4	425,91	21,92
5	447,25	21,84
6	472,5	33,8
7	450	22,31
8	498,5	32,14
9	440,75	23,35

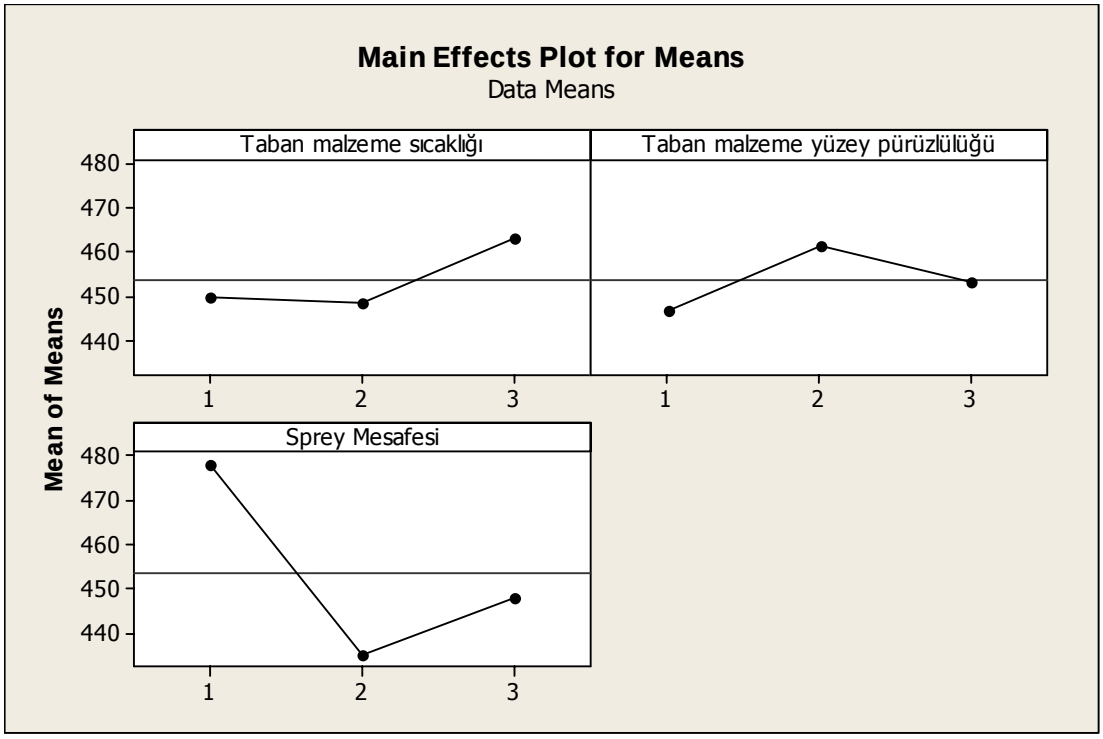
Çizelge 6.2 Taguchi deneysel tasarım modeline göre deneylerin etki tablosunu göstermektedir. A, B ve C değerleri sırasıyla deney parametreleri olan taban malzeme sıcaklığı, taban malzeme yüzey pürüzlülüğü ve sprey mesafesine karşılık gelmektedir. Parametre seviyelerinin elde edilen sertlik ortalamalarına (Şekil 6.5) ve sinyal/gürültü oranına göre grafikleri (Şekil 6.6) Minitab 15 programında oluşturulmuştur. Çizelge 6.2 de en büyük iyidir yaklaşımı kullanılarak elde edilen sinyal gürültü ortalamaları verilmiştir. Bu tablo ışığında sertlik üzerine en etkili parametre sprey mesafesi, ikinci yüzey pürüzlülüğü ve üçüncü taban malzeme sıcaklığıdır.

Çizelge 6.2 Etki Tablosu

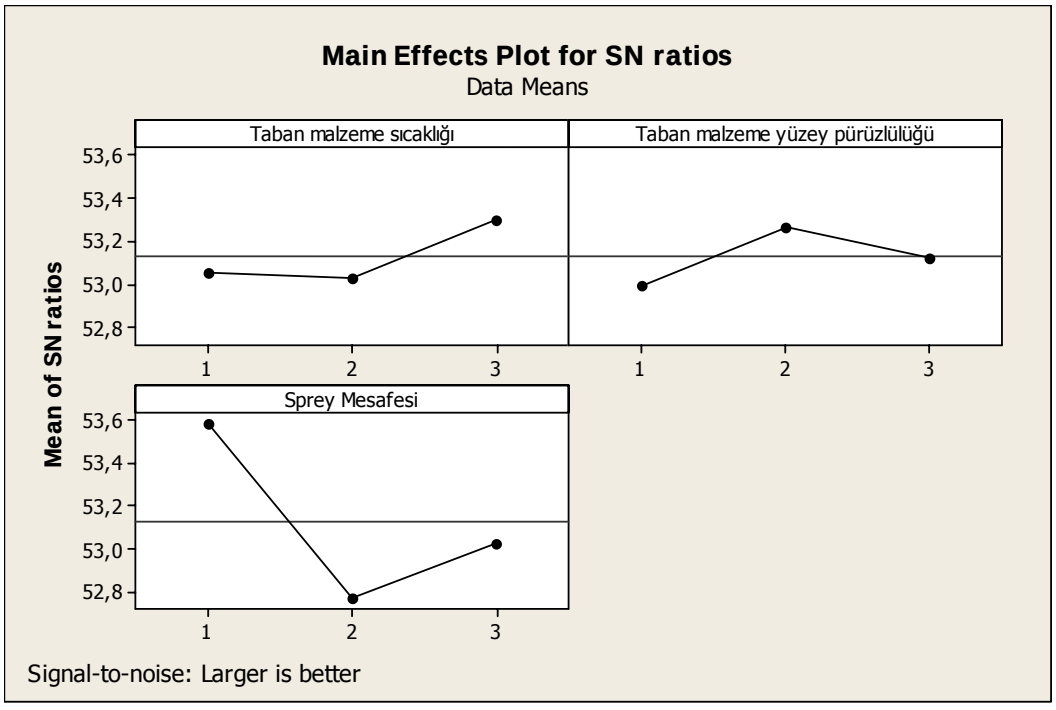
Seviye	T.M.S	T.M.Y.P	S.M.
1	53,05	52,99	53,59
2	53,03	53,27	52,77
3	53,3	53,12	53,02
Delta	0,27	0,28	0,82
Rank	3	2	1

Elde edilen sonuçlar göz önüne alındığında sprey mesafesinin sertlik üzerinde oldukça etkili bir parametre olduğu görülmektedir. Sprey mesafesinin en kısa olduğu durum olan 200 mm'de elde edilen sertlik sonuçları diğer mesafelerde elde edilen sertlik sonuçlarına göre oldukça yüksek çıkmıştır. Ancak burada ilginç olan sprey mesafesi 200 mm'den 250 mm'ye ilerlediğinde sertlik değerlerinin büyük bir düşüş göstermeleri ve 250 mm'den 300 mm'ye ilerleyen sprey mesafesiyle sertlik

değerlerinin yine arttığının gözlenmesidir.



Şekil 6.5 Seviyelere göre sertlik değişimi



Şekil 6.6 Seviyelere göre S/N oranları değişimi

Sertlik üzerine etkili bir diğer parametre taban malzeme sıcaklığıdır. Yapılan ölçümlerde tabana malzeme sıcaklığının ilk iki seviyesi arasında çok büyük bir fark

bulunmamasına karşın ikinci seviye değerleri birinci seviye değerlerinden bir miktar daha küçük olarak gözlenmiştir. Ancak taban malzeme sıcaklığının daha da artmasıyla sertlik değeri diğer iki seviyeye göre artmıştır. Yapılan ANOVA analizine göre ölçümlerin R^2 ve R_{adj}^2 değerleri 0,994 ve 0,951 olarak bulunmuştur. ANOVA analizi için önce S/N değerleri,

$$\eta=-10\log \sigma^2 \quad \textbf{(6.1)}$$

$$\sigma^2 = 1/y^2 \quad \textbf{(6.2)}$$

formülleriyle bulunur. y bulunan sertlik değerlerini göstermektedir. η ise S/N değeridir. SST değerleri, aşağıdaki formülle gösterilir. Burada formülün ikinci kısmı S_m değeridir.

$$SST= \Sigma y_i^2 - (\Sigma(y_i))^2/ \text{ deney sayısı} \quad \textbf{(6.3)}$$

SSA değeri ise 6.4 ile verilmektedir.

$$SSA = (A_1^2+A_2^2+A_3^2)/ \text{ tekrar sayısı} - S_m \quad \textbf{(6.4)}$$

Benzer şekilde SSB ve SSC değerleri de hesaplanır.

$$SST = SSA+ SSB+SSC= SSABC \quad \textbf{(6.5)}$$

Buradan çıkan SSABC değerinin SST değerine bölümü R^2 değerini vermektedir[56]. Bulunan R^2 değerleri yapılan yaklaşıma göre birbirine yakın ve oldukça yüksek değerlerdir. Çizelge 6.3 ANOVA analiz tablosunu göstermektedir.

Çizelge 6.3. ANOVA Tablosu

	Serbestlik Derecesi	SS	MS	F
T.M.S.	2	0,14	0,07	2
T.M.Y.P.	2	0,12	0,06	3
S.M	2	1,05	0,52	1
Hata	2	0,016	0,008	
Toplam	8	1,3198	0,6599	

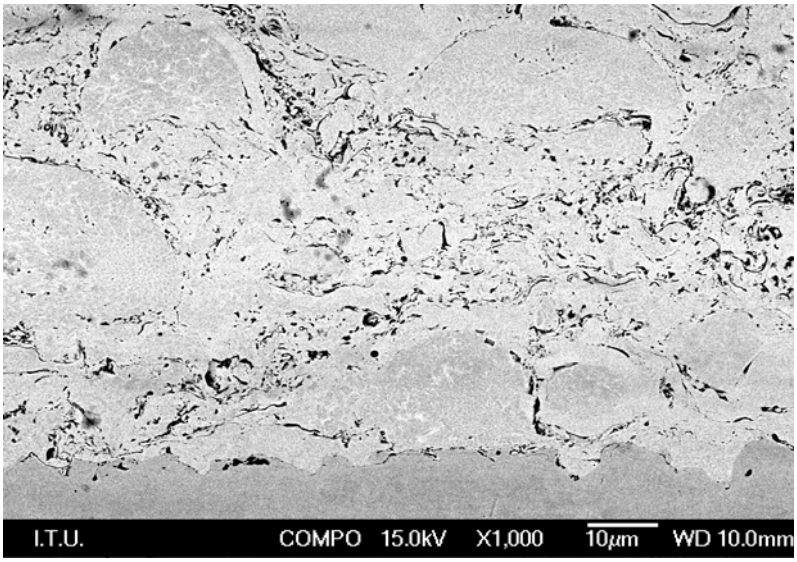
Çizelge 6.2 incelendiğinde S/N değerleri en büyük olan A3B2C1 deney seti çalışmanın optimum sonucudur ve bu set için bulunan 498,5 sertlik değeri de bunu doğrulamaktadır.

Optimum koşulda beklenen sonuç aşağıdaki formülle verilir.

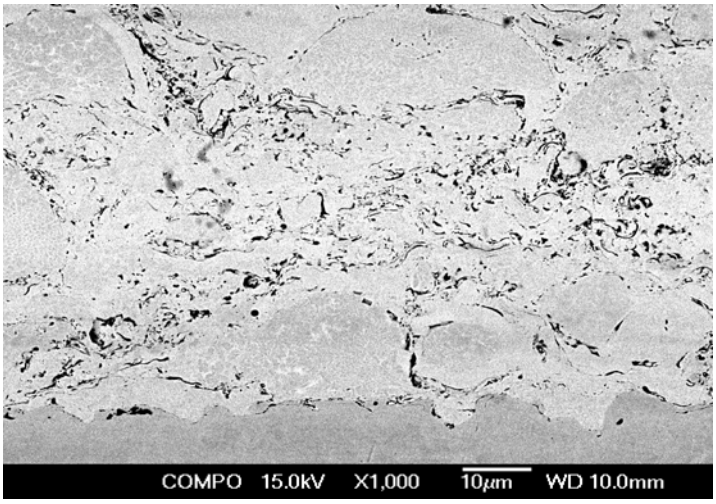
$$\mu= T+(A_3-T)+ (B_2-T)+ (C_1-T) \quad \textbf{(6.6)}$$

Sprey mesafesine göre sertliğin bu değişimi partiküllerin taban malzemeye

gönderildiği süreç içerisindeki uçuş karakteristikleri ile açıklanabilir. Yapılan Accuraspray ölçümlerine göre sprey mesafesi kısaldıkça partiküllerin yüzey sıcaklığının arttığı gözlenmiştir. Artan partikül yüzey sıcaklığıyla sertliğin artması literatürle karşılaştırıldığında olağan bir sonuç olarak göze çarpmaktadır. Yüksek partikül sıcaklığı eriyik damlacıkları arasındaki bağlanma oranını arttırarak kaplamanın yoğunluğunu ve kohezif dayanımını arttırmaktadır. Bunun sonucunda kaplamanın sertliğinin arttığı söylenmektedir[56,57]. Şekil 6.7 a ve b Sprey mesafesinin en düşük olduğu 6. ve 8. numunelere ait kaplamaları göstermektedir.



Şekil 6.7 a) 6. numuneye ait kaplama

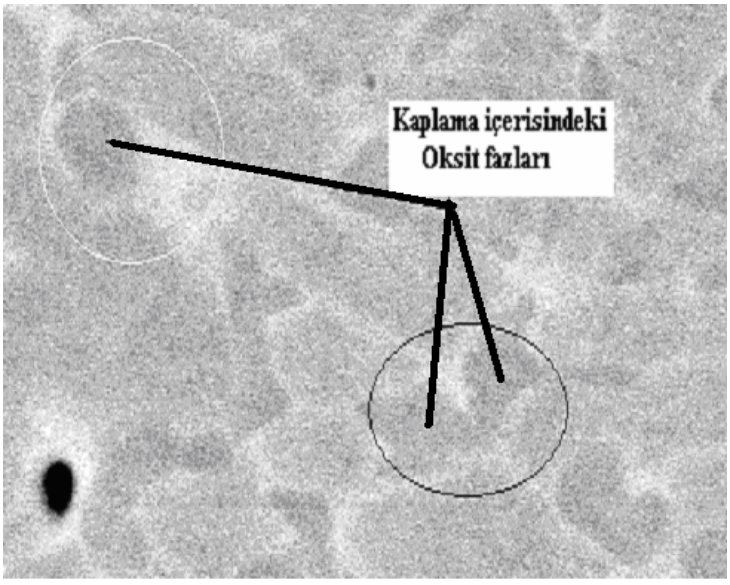


Şekil 6.7 b) 8. numuneye ait kaplama

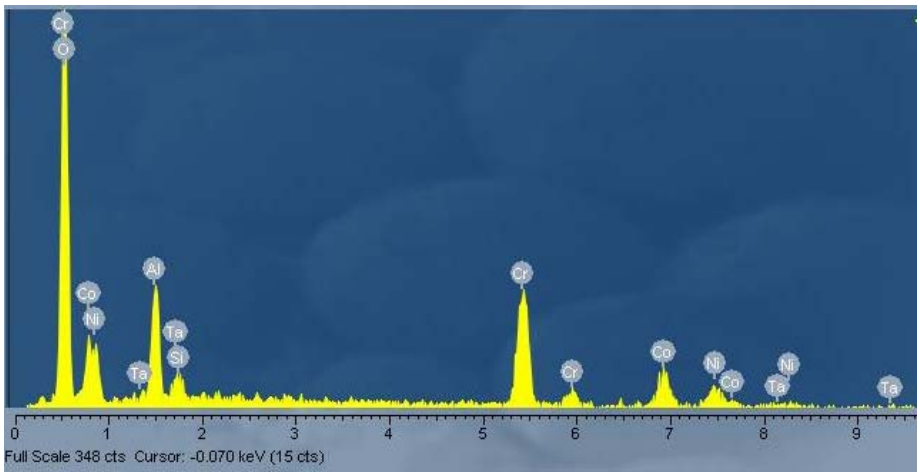
Taban malzeme sıcaklığının artması, kaplamanın yoğun bir mikro yapıya sahip olması üzerinde rol sahibidir. Taban malzeme sıcaklığı arttıkça yüzeye çarpan partiküller arası bağlanma artacak, düşük boşluk yoğunluğuna sahip, yüksek kohezif

dayanımlı kaplamanın da sertliği artmış olacaktır[54].

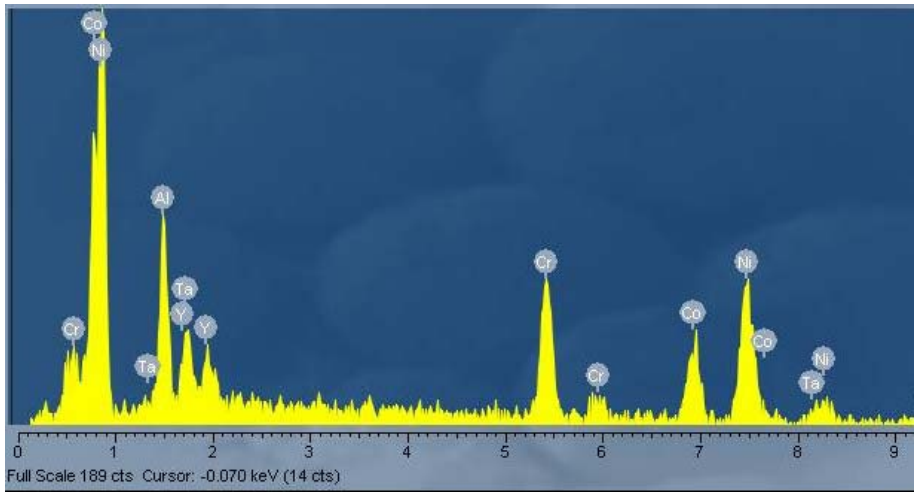
Sprey mesafesine göre sertliğin değişmesinin bir diğer önemli sebebi ise kaplamanın mikro yapısında artan oksit miktarı olarak gösterilebilir. HVOF termal sprey sisteminde kaplama içerisinde oksit miktarının artışını engellemek için partiküllerin tam olarak ergimesini engellemek ve yüksek hızlara çıkmalarını sağlamak gerekmektedir [43]. Sıcak yanma gazları atmosferik oksijeni alev jeti içerisinde sürükleyerek oksitlenmeyi arttırır. Bu etki düşük sprey mesafesinde yüksek taban malzeme sıcaklığıyla birleşince oksitlenmenin arttığı gözlenmektedir. Sprey mesafesini arttıkça hem partikül yüzey sıcaklığı hem de taban malzemeye etkiyen alevin sıcaklığı düşeceğinden oksitlenmenin azaldığı görülür[43]. Taban malzeme sıcaklığının 2. seviyede ve sprey mesafesinin 3. seviyede olduğu 5 numunesinden alınan SEM görüntüleri (Şekil 6.8) ve EDS sonuçları (Şekil 6.9) kaplama içerisinde artan oksit oranlarının olduğunu göstermiştir. Şekil 6.8'den alınan bir başka EDS ölçümü oksit fazların hemen yanındaki açık renkli kısımlara aittir (Şekil 6.10). Yine 8. numuneden alınan SEM görüntüsü şekil 6.11'de gösterilmiştir. Yapılan Accurasprey ölçüm sonuçlarına göre partikül hızları 200 mm'den 250 mm sprey mesafesine geçildiğinde artmış 300 mm sprey mesafesinde yine azalmıştır. Bu veri elde edilen sertlik değerleriyle karşılaştırıldığında, partikülün hızı düştükçe havada kalma süresi artmış olacak ve uçuş sırasında partikülün oksitlenme olasılığı artacaktır. 300 mm sprey mesafesinde sertliğin 250 mm'ye göre yüksek olmasının sebebi bu olabilir.



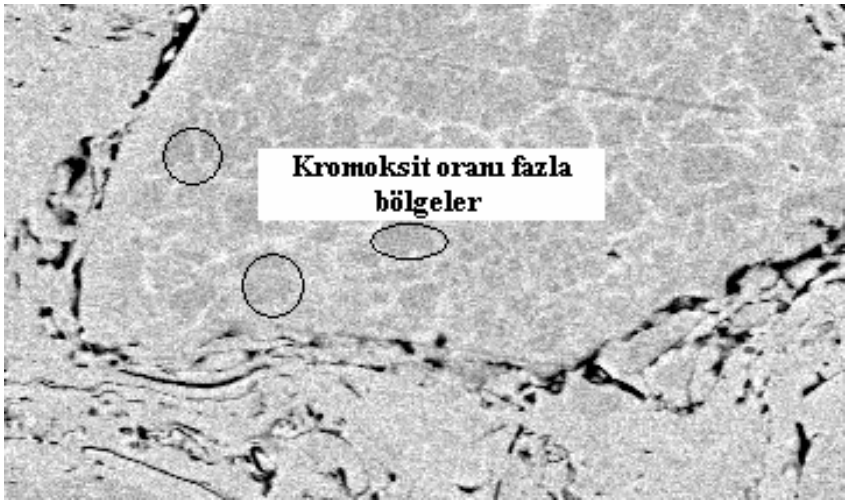
Şekil 6.8 5. numuneden alınan SEM görüntüsü



Şekil 6.9 5. numuneden alınan SEM görüntüsünün EDS analizi



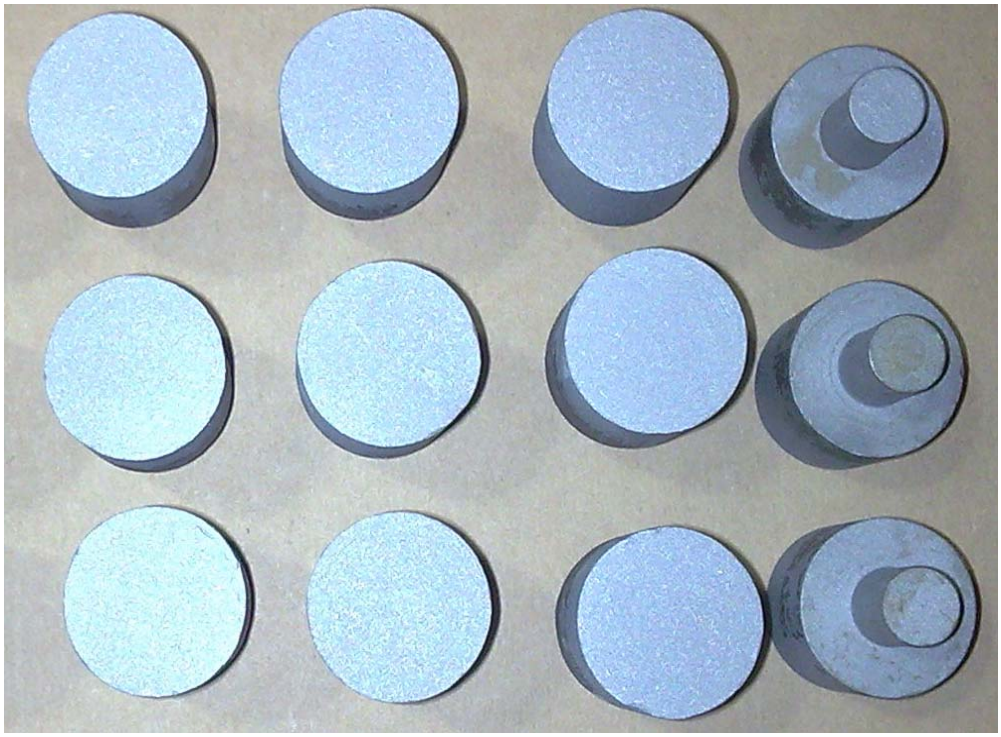
Şekil 6.10 5. numuneden alınan SEM görüntüsünün EDS analizi



Şekil 6.11 8. numuneden alınan SEM görüntüsü

6.3. Yapışma Mukavemeti

Yapışma mukavemeti testleri ASTM C-633 standartlarına göre yapılmıştır. Çekme testlerini yapmak için hazırlanan kalıplar şekil 6.12'de görünmektedir. Hazırlanan kalıpların yüzey alanları 506,7 mm^2' dir. Çekme testi uygulanacak numunelerin kaplamasız yüzeyleri kumlama işlemine tabi tutulmuş, daha sonra iki çekme kafası arasına yapıştırılmışlardır. Yapıştırma işlemi için Henkel Pattex Japon yapıştırıcısı, Bison Epoxy ve EC 2214 tek komponentli yapıştırıcı kullanılmıştır. Ancak denenen hiçbir yapıştırıcıyla bağlanma katmanının yapışma mukavemeti için kesin sonuç alınamamıştır



Şekil6.12 Çekme testi numune tutucuları

. Yapışma mukavemeti için çok sayıda test yapılmış ancak sadece birinci ve dördüncü numunelerde kaplama taban malzemeden ayrılmış ve geçerli testler yapılabilmiştir. Diğer bütün numuneler için yapılan testlerde kopma kaplama içerisinden değil yapıştırıcıdan olmuş ve bu testler geçersiz sayılmıştır. Buradan hareketle yapılan kaplamaların yapışma mukavemetinin yapıştırıcıların bağlanmasından daha yüksek olduğu söylenebilir. Çizelge 6.4 çekme testi sonuçlarını ve bunlara karşılık gelen yapışma mukavemetlerini göstermektedir.

Çizelge 6.4 Yapışma mukavemetleri

Numune No	Kopma Değerleri (kg)		Yapışma Mukavemeti(Mpa)
1	2150	1985	40,02
2	2460	2230	45,4
3	2440	2810	50,8
4	2025	2300	41,86
5	1610	2680	42,33
6	3315	2860	59,77
7	2550	2650	50,33
8	2090	2590	45,3
9	2970	2830	56,14

Bison epoksi ile yapılan testlerde yapıştırıcının iki bileşeni eşit olarak karıştırılmış ve yapıştırılacak yüzeylere sürülerek 12 saat süreyle donmaya bırakılmıştır. 3M EC 2214 yapıştırıcısıyla yapılan denemelerde yapıştırıcı yüzeylere sürülmüş, daha sonra fırına konularak 150 ^{0}C'de 1,5 saat ısıtılarak donması sağlanmıştır. Isıtma sırasında çekme kafalarının üzerine ağırlık konularak, işlem esnasında yapıştırıcı içerisinde oluşan kimyasal reaksiyonlar sonucu açığa çıkan gazların yapıştırıcı katmanını boşluklu hale getirmesi engellenmeye çalışılmıştır. Ancak test sonuçlarında yapıştırıcı katmanının yine de boşluklu bir yapıya sahip olduğu görülmüştür. Yapılan araştırmalar sonucunda bu boşluklu yapı engellenemediği sürece yapıştırıcının gerçek performansına ulaşamadığı anlaşılmıştır.

Literatürle karşılaştırıldığında 105-110 μm kalınlığa sahip bağlanma katmanı için yapışma mukavemeti değerleri 35-75 MPa arasında değişmektedir[58,59,39]. Bulunan sonuçlara bakıldığında yüzey pürüzlülüğü 0,1 μm olan oda sıcaklığındaki taban malzeme üzerine 200 mm'den yapılan kaplamanın (1. numune) yapışma mukavemeti 40,02 MPa olarak bulunmuştur. Bu değer literatür aralığı içerisinde kalmaktadır. Taban malzeme sıcaklığı 167,5 ^{0}C civarında, taban malzeme üzerine yüzey pürüzlendirmesi yapılmamış ve sprey mesafesi 250 mm olan dördüncü numunede yapışma mukavemeti 41,86 MPa bulunmuştur. Diğer numunelere uygulanan testler başarısız testler olduğundan, deney parametreleri ve seviyelerine göre bağlanma katmanı yapışma mukavemetinin değişimi kesin olarak belirlenememiştir. Başarısız testlerde elde edilen değerlerin kaplamaların yapışma mukavemetlerinden düşük olduğu, ve bu değerlerin literatürle uyumlu beklenen değerler içerisinde kaldığı söylenebilir.

7. GENEL SONUÇLAR

Yapılan bu çalışmada amaç HVOF termal sprey sistemi ile oluşturulan kaplamaların sertlik ve yapışma mukavemeti ölçümlerinin yapılması ve kaplama tozlarının uçuş karakteristiklerinin Accuraspray görüntüleme sistemiyle incelenmesidir. Yapılacak deneyler Taguchi deneysel tasarım metoduna göre oluşturulmuştur. Buna göre taban malzeme sıcaklığı, taban malzeme yüzey pürüzlülüğü ve sprey mesafesi parametreleri incelenmek üzere seçilmiş ve her bir parametreden üç seviye alınarak deneyler tamamlanmıştır. Sonuçlar incelendiğinde sertlik üzerine en etkili parametrenin sprey mesafesi olduğu gözlenmiştir. İkinci etkili parametre ise taban malzeme sıcaklığı olarak gözlenmiştir. Yapılan doğrulama analizlerine göre sonuçların R^2 ve R_{adj}^2 değerleri 0,994 ve 0,951 olarak bulunmuştur. Yapışma mukavemeti sonuçları kesin olarak belirlenemesede değerler literatür aralığına uygun şekilde bulunmuştur. Kaplama tozlarının uçuş karakteristikleri incelendiğinde ise partikül yüzey sıcaklığının artan sprey mesafesiyle azaldığı gözlenmiş ancak hız sonuçlarında daha değişik bir durum ortaya çıkmıştır. Partikül hızı sprey mesafesinin 200 mm'den 250 mm'ye çıkmasıyla artmış 300 mm'de ise yeniden düşmüştür.

KAYNAKLAR

[1] **H.B. Guo, R. Vassen, D. Stöver**, Thermophysical propeties and thermal cycling behavior of plasma sprayed thick thermal barrier coatings, *Surface and Coatings Technology* 192 p:48-56.

[2] **G. Gualco et all**. Highly porous thick thermal barrier coatings produced by air plasma spraying of a plastic-ceramic mixed powder

[3] **B. Sudhangshu**, High Temperature Coatings, 04/2007

[4] **M. A. Omar**, Elementary Solid State Physics: Principles and Applications, Addison-Wesley publishing Company, 1975.

[5] **C. Kittel, ıntroduction to Solid State Physics**, Seventh edition, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1986.

[6] **S. M. Meier, D. K. Gupta**, The evolution of thermal barrier coatings in gas turbine engine applications, J. Eng. Gas Turbine Power Trans. *ASME*,1994, 114,258-263

[7] **Meier S. M., Nissley D., Sheffler K., Cruise T**., Thermal barrier coating life prediction model development, J. Eng. Gas Turbine power Trans. *ASME*,1992, 114, 258-263.

[8] **Cao X. Q., Vassen R., Stoever D**., Ceramic materials for thermal barrier coatings, *J. Of European Ceramic Society*, 24, 2004,1-10.

[9] **Schelling K., S. R. Phillpot, D. Wolf**, Mechanism of the Cubic-to-Tetragonal Phase Transition in Zirconia and Yttria-Stabilized Zirconia by Molecular-Dynamics Simulation, *J. Am. Ceram. Soc.,* 84,2001.

[10] **Stecura S**., Optimization of NiCrAlY/ZrO2-Y2O3 thermal barrier system, NASA Tech. Memo. 86905, NASA, Cleveland, OH,1985.

[11] **Schelling K. P., S:R. Phillpot**, Mechanism of thermal transport in zirconia and yttria- stabilized zirconia by molecular dynamics simulation, *J. Am. Ceram. Soc*.,84, 2001, 2997-3007.

[12] **Scott H. C**., Phase relationships in zirconia-yttria system, J. Mater. Science, 1975,10, 1527-1535.

[13] **Miller R. A., J. L. Smialek, R. G. Garlick**, Phase stability in plasma-sprayed partially stabilized zirconia-yttria, *American Seramic Society,* 1981

[14] **Wu J. et all**., Low-thermal-conductivity rare-earth zirconates for potential tjermal-barrier-coating applications., J. *Am. Ceram. Soc.,* 85(12), 2002, 3031-3035

[15] **Vassen R., Cao X., Dietrich M., Stoever D. ,** Improvement of new thermal barrier coating systems using layered or graded structure., *American Seramic Society*, 2001, pp. 435-442

[16] **Chraska P. Dubsky J., Neufuss K**., Alumina-base plasma sprayed materials-part 1:phase stability of alumina asnd alumina-chromia, *J. Therm. Spray Technol*., 1997, 6(3), 320-326.

[17] **Ilavsky J et all**., Alumina base plasma sprayed material- part 2: phase transformations in alumina., *J. Therm. Spray Technol.,* 1997, 6(4), 439-444.

[18] **Sivakumar et al**., High temperature coatings for gas turbine blades, *Surf. Coat Tech.*, 37: 1989 139-160
[19] **Smeggil et al.,** Some comments on the role of yttrium in protective oxide scale adherence, *Material Sci. Eng.* 87 , 1987, pp. 261-265
[20] **Czech et al.,** Improvement of MCrAlY coatings by additions of rhenium, *Surf. Coat. Tech.* 68, 1994, 17-21
[21] **Richard C. S. et al.**, The influences of heat-treatments and interdiffusion on the adhesion of plasma-sprayed NiCrAlY coatings, *Surf. Coat. Techn*. 82, 1996, 99-109
[22] **Verlotski V, Stoever D., Buchkremer H. P. , Vassen R.,** Waermedaemmende Glass- metal/Keramik-Schicten, German Patent No: 198 52 285, 03.05.2000
[23] **Dietrich M, Verlotski V., Vassen R., Stoever D**., Metalglass based composites for novel TBC-systems, *Mater. Sci. Eng. Technology*. 32, 2001, pp. 669-672
[24] **Nitin P. P., Klemens P. G.**, Low thermal conductivity in garnets, *J. Am. Ceram. Soc*. 80, 1977, pp. 1018-1020
[25] **Joseph Stokes**, Production of coated and free-standing engineering componenets using the HVOF process, Doktora Tezi, Dublin City University, 2003
[26] **Fitzpatrick R**., The physics of plasmas, University of Texas at Austin
[27] **Lugscheider E., Jokiel P**., Plasmaspritzen-Verfahren, Anwendungen, Enteicklungen, *Metal Heft 3*, 230-235, 1993.
[28] **Esschnauer H., Lugscheider E**., Fortschritte beim thermisvhen Spritzen, *Meta*l *Heft 3*, 218-224, 1985.
[29] **Smolka K**., Thermisches Spritzen, DVS-Verlag, 2002,50-57
[30] **Bach K., Möhwald, A.Laarmann, T.Wenz,** Moderne Beschichtungs-Verfahren, Wiley VCH, ISBN 3-527-30977-2005
[31] **Melkert S.and Renner G.** Wear and temperature charrac. of thermal sprayed yankee dryers.*1st National Thermal Spray Conf.* Orlanda Florida USA, 1987, 227-232.
[32] **Flack R. D**., Fundamentals of Jet propulsion with applications, 06.2005
[33] ASTM C 633-01, Standart test methods for adhesion or cohesion strength of thermal spray coatings
[34] **Bhushan B., Gupta B. K.,** Handbbok of tribology:Material Coating and Surface Treatments, *Mc-Graw Hill*, New-York, 1991
[35] **Cernushi et al**., Studied of sintering kinetics of thick thermal barrier coatings bt thermal diffusivity measurements, *Journal of Europ. Ceramic Soc*. 25, 2005, 393-400
[36] **Bach W., Möhwald K., Bause T**., Untersuchung der Einflüsse von Substratrauheit und Spripartikelgrösse auf die Haftung thermisch gespritzter Schichten, *Mat.-wiss. Und Werkstofftech*. 2008
37] **Khan N. A., Lu J**., Thermal cyclic behavior of air plasma sprayed thermal barrier coatings sprayed on stainless steel substrates, *Surface and Caotings Technol.*, 201, 2007, 4653-4658
[38] **Chang-Jiu, Wen-Ya L**., Effect of sprayed particle size on oxidation behaviour of MCrAlY materials during high velocity oxygen-fuel deposition, *Surf. And Coat. Technology*, 162, 2002
[39] **Pershin V., Lufitha M., Chandra S., Mostaghimi J**., Effect opf substrat temperature on adhesion strength of plasma sprayed nickel coatings, *Journal of Thermal Spray Technology* 376, 2003.

[40] **Bianchi L. et al**, Effect of particle velocity and substrate temperature on alumina and zirconia splat formation, *Thermal Spray Industrial Applications*, 1994, 569-574
[41] **Sakakibara N., Tsukuda H., Notomi A**., The splat morphology of plasma sprayed particle and the relation to coating property, *Thermal Spray Enginnering*, 2000, 753- 758.
[42] **Guo H. B., Vassen R., Stöver D**., Atmospheric plasma sprayed thick thermal barrier coating with high segmentation crack density, *Surf. and Coat. Technology* 186,2004, 353-363
[43] **Lugscheider E., Herbst C., Zhao L**., Parameters studies on high velocity oxy-fuel spraying of MCrAlY coatings, *Surf. And. Coat. Tech*., 1998, 16-23
[44] **Christensen et al**., Atomic level properties of thermal barrier coatings: Characterization of metal-ceramic interfaces
[45] **Lipkin D. M. Et al**., Stress development in alumina scales formed upon oxidation of (111) NiAl single crystal, *Corr. Sci,* 1997, 39(2), 231-242.
[46] **Wenzelburger M., Lopez D., Gadow R**., Methods and application of residual stres analysis on thermally sprayed coatings and layer composites, *Surface and Coatings Technology*, 2006, 1995-2001
[47] **Teixeira V. et al**., Analysis of residual stres in thermal barrier coatings, Journal of Materials Processing Technology, 1999, 209-216
[48] **Sulzer Metco** Diamond Jet HVOF SPray Guns Product Data Sheet
[49] **Sulzer Metco** 9MPE Poeder Feeder Product Data Sheet
[50] **Sulzer Metco** DJF Gas Flowmeter Product Data Sheet
[51] **Sulzer Metco** DJF Water Sensing Unit Product Data Sheet
[52] **Sulzer Metco** Climet HE-RC 03F Thermal Spray Cooling Unit Product Data Sheet
[53] **Sulzer Metco** Accuraspray g-3 Product Data Sheet
[54] **Zhao L. et all**., Study of HVOF spraying of WC-CoCr using on-line particle monitoring, *Surface and Coatings Technology* 185, 2004, 160-165
[55] **Lih W. et all.,** Effects of process parameters on molten particle speed and surface temperature and the properties of HVOF CrC/NiCr coatings
[56] **Genichi Taguchi,** Taguchi Methods Design of Experiments, 1993
[57] **Gaona M., Lima R.S., Marple B.,** Influence of particle temperature and velocity on the microstructure and mechanical behaviour of HVOF-sprayed nanostructured titania coatings*, Journal of Materials Processing Technology*, 2008, 426-435
[58] **Zhao L. et all.,** Influence of sptay parameters on the partcile in-flight properties and the properties of HVOF coating of WC-CoCr, *Wear* 257,2004, 41-46
[59] **Lugscheider E. et all.,** Parameter studies on high-velocity oxy-fuel spraying of MCrAlY coatings, *Surface and Coatings Technology*, 1998, 16-23
[60] **Trevisan E., Lima C.,** Temperature measurement and adhesion properties of plasma sprayed thermal barrier coatings, *Journal of Thermal Spray Technology*, 1999, 323.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Mert Ali MİNİSKER

Adres: Kartaltepe Mahallesi Bağlarmevki Sokak, Eser Apt., No :17/3 Bakırköy İstanbul

Lisans Üniversite: Fizik Mühendisliği, İstanbul Teknik Üniversitesi